ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 MAI 1926.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES LALLEMAND.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — *Sur un cas particulier de diffraction des images solaires.* Note de M. MAURICE HAMY.

L'intégrale

$$J_{2\sigma} = -\int_c \frac{(1-u^2)^{\sigma-\frac{1}{2}}}{(u-\alpha)^2}\,du \int_\gamma \frac{(1-z^2)^\sigma}{z^2}\cos\left(2nz\sqrt{1-u^2}\right)dz,$$

qui figure dans l'expression de la diffraction de l'image solaire, localisée dans le plan focal d'une lunette, diaphragmée par une fente rectangulaire, et qui se calcule comme je l'ai indiqué dans une Communication précédente (¹), cette intégrale, dis-je, s'exprime par les formules suivantes, où μ désigne une indéterminée, comprise entre -1 et $+1$:

1° $\sigma = 0$.

Pour $\alpha = 0$,

$$J_0 = -8n\pi + 2\mu\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{n}}.$$

Pour α voisin de zéro, il existe une expression particulière qui n'offre pas d'intérêt.

Pour $\alpha \leqq 1$,

$$J_0 = \frac{8n\pi}{\alpha^2-1} + 4\pi\alpha\frac{\sin 2n\sqrt{1-\alpha^2}}{(1-\alpha^2)^{\frac{3}{2}}} + \mu\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^2 n^{\frac{3}{2}}}.$$

Cette expression est valable, même pour α assez petit, tant que l'erreur relative, apportée par le terme en μ, dans la valeur de J_0, ne dépasse pas

---

(¹) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 993.

celle qui correspond à la limite d'approximation demandée.

Pour $1 < \alpha < 1,67, \ldots$,

$$J_0 = \frac{8n\pi}{\alpha^2 - 1} + \frac{2\pi\alpha}{(\alpha^2-1)^{\frac{3}{2}}}\left[E^{-2n\sqrt{\alpha^2-1}} - E^{2n\sqrt{\alpha^2-1}}\right] + \frac{\mu\sqrt{\pi}}{\alpha^2 n^{\frac{3}{2}}}.$$

Pour $\alpha > 1,67, \ldots$, le terme en μ change de forme; mais l'expression correspondante n'a pas d'intérêt, pour les applications.

2° $\sigma \geqq 1$.

Pour $\alpha = 0$,

$$J_{2\sigma} = \sigma \left\{ -8n\pi + \mu\, 2^{\sigma+\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(\sigma + \frac{1}{2}\right)}{\left[2n - \frac{2\sigma - 1}{8}\right]^{\sigma+\frac{1}{2}}} \left[2 - \sum_{p=0}^{p=\sigma-2} \frac{2.4\ldots(2\sigma-2p-2)}{3.5\ldots(2\sigma-2p-1)} \frac{1}{\sigma-p-1}\right] \right\},$$

à condition de remplacer $\sum\limits_{p=0}^{p=\sigma-2}$ par zéro, pour $\sigma = 1$.

Pour α voisin de zéro, il y a une expression n'offrant pas d'intérêt.

Pour $\alpha < 1$ et suffisamment éloigné de zéro, on a l'expression suivante, utilisable lorsque le produit $q = 2n\sqrt{1-\alpha^2}$ a une valeur élevée. Les coefficients B qui y figurent s'obtiennent par les relations

$$2(s+1)B_{s+1}^{(\sigma)} = (\sigma - 3s - 4)B_s^{(\sigma)} + (\sigma - s - 1)B_{s-1}^{(\sigma)}, \qquad B_s^{(\sigma+1)} = 2B_s^{(\sigma)} + B_{s-1}^{(\sigma)},$$
$$B_0^{(\sigma)} = 2^\sigma, \qquad B_1^{(\sigma)} = 2^{\sigma-1}(\sigma - 4).$$

Lorsque $s \geqq \sigma - 1$,

$$B_s^\sigma = (-1)^s(\sigma + s + 1).$$

On a

$$\begin{aligned} J_{2\sigma} = -8n\pi\sigma & \left[(1-\alpha^2)^{\sigma-1}\left(2 - \alpha L \frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right) - \sum_{r=0}^{r=\sigma-2} \frac{2.4\ldots(2\sigma-2r-2)}{3.5\ldots(2\sigma-2r-1)} \frac{(1-\alpha^2)^r}{\sigma-r-1}\right] \\ & + 8\pi\sigma a(1-\alpha^2)^{\sigma-\frac{3}{2}} \sum_{s=0}^{s=p} B_s^{(\sigma-1)} \frac{\sin\left[q + (s-\sigma)\frac{\pi}{2}\right]}{q^{s+\sigma}} \Gamma(\sigma+s) \\ & + \mu \left[\sigma . 2^{\frac{2}{3}} \alpha^{2\sigma-5}[1 + 2\alpha(\sigma-1)] \frac{\sqrt{\pi}}{\left[2n - \frac{5}{4} - \frac{2(\sigma-1)}{\alpha^2}\right]^{\frac{5}{2}}} \right. \\ & \left. \qquad + 8\sigma\pi\alpha(1-\alpha^2)^{\sigma-\frac{3}{2}} \frac{\Gamma(\sigma+p+2)}{q^{\sigma+p+1}} \right]. \end{aligned}$$

Dans cette formule, $\sum_{r=0}^{r=\sigma-2}$ doit être remplacé par zéro, pour $\sigma = 1$, p est un entier positif arbitraire, au moins égal à $\sigma - 2$. On le fixe d'après l'ordre de l'approximation à réaliser.

Pour $\alpha > 1$, on pose $q = 2n\sqrt{\alpha^2 - 1}$. Lorsque q est élevé,

$$J_{2\sigma} = -8n\pi\sigma\left[(1-\alpha^2)^{\sigma-1}\left(2 - \alpha L \frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right) - \sum_{r=0}^{r=\sigma-2} \frac{2.4\ldots(2\sigma-2r-2)}{3.5\ldots(2\sigma-2r-1)} \frac{(1-\alpha^2)^r}{\sigma-r-1}\right]$$

$$+ 4\pi\alpha\sigma(\alpha^2-1)^{\sigma-\frac{3}{2}} E^{-q} \sum_{s=0}^{s=p} B_s^{(\sigma-1)} \frac{\Gamma(s+\sigma)}{q^{s+\sigma}}$$

$$+ \sigma\mu\left[(1+\sqrt{2})\frac{\Gamma(\sigma+p+2)}{q^{\sigma+p+1}} E^{-q} 4\pi\alpha(\alpha^2-1)^{\sigma-\frac{3}{2}}\right.$$

$$\left. + 2^{\frac{3}{2}}\alpha^{2\sigma-5}[1+2\alpha(\sigma-1)] \frac{\sqrt{\pi}}{\left[2n - \frac{5}{4} - 2\frac{\sigma+1}{\alpha^2}\right]^{\frac{5}{2}}}\right]$$

$$+ 2i\pi(-1)^{\sigma-1}\alpha(\alpha^2-1)^{\sigma-\frac{3}{2}}\sigma\left[\int_{C_1} \frac{(1+t^2)^{\sigma-1}}{t^2} E^{iqt}\,dt - \int_{C_2} \frac{(1+t^2)^{\sigma-1}}{t^2} E^{-iqt}\,dt\right].$$

Dans cette expression, p est un entier arbitraire au moins égal à $\sigma - 2$, que l'on choisit d'après l'approximation à réaliser. L'intégrale $\int_{C_1}$ est prise le long d'un chemin partant du point $t = -\sqrt{-1}$, situé entièrement dans la région du plan correspondant aux abscisses négatives et s'éloignant à l'infini des ordonnées positives. L'intégrale $\int_{C_2}$ est prise le long d'un chemin partant du point $t = \sqrt{-1}$, situé entièrement dans la région du plan correspondant aux abscisses négatives et s'éloignant à l'infini des ordonnées négatives. On a jugé inutile de donner leurs expressions, parce qu'elles se détruisent avec des intégrales égales et de signes contraires qui se présentent dans le calcul de $L_{2\sigma}$ dont on a donné précédemment la définition. La disparition de ces intégrales constitue une précieuse vérification de la théorie. Leurs expressions contiennent en effet le facteur E^q qui croît très rapidement avec q, c'est-à-dire lorsque α augmente. Or, pour $\alpha > 1$, on se trouve à l'extérieur de l'image géométrique de l'astre. D'après la théorie, l'intensité irait en croissant au delà de toute limite, à l'extérieur de cette image, si les intégrales en question ne disparaissaient pas, ce qui est manifestement

contraire à la réalité. Le fait qu'elles disparaissent effectivement apporte, je le répète, à la théorie une vérification très importante.

Pour α voisin de 1, c'est-à-dire quand le produit $Q = (2n)^2(\alpha^2 - 1)$ n'est pas un nombre élevé, il faut faire usage d'expressions particulières.

Lorsque $\sigma = 1$, on a

$$J_2 = -16\pi n[1 + \alpha\{\Gamma'(2) - L(1+\alpha) - L2n\}]$$
$$+ 8\pi n\alpha \sum_{p=1}^{p=\infty} \frac{Q^p}{p\Gamma(2p+2)} + \mu\frac{2^{\frac{2}{3}}}{\alpha^3}\frac{\sqrt{\pi}}{\left(2n - \frac{5}{4}\right)^{\frac{5}{2}}}.$$

Lorsque $\sigma \geqq 2$,

$$J_{2\sigma} = -8\pi\sigma\frac{(-Q)^{\sigma-1}}{(2n)^{2\sigma-3}}[1 + \alpha\{\Gamma'(2) - L(2n) - L(1+\alpha)\}]$$
$$+ 8\pi n\sigma \sum_{p=0}^{p=\sigma-2} \frac{2.4\ldots(2\sigma-2p-2)}{3.5\ldots(2\sigma-2p-1)}\frac{(-Q)^p}{(2n)^{2p}}$$
$$- \frac{8\pi\alpha\sigma}{(2n)^{2\sigma-1}} \sum_{p=0}^{p=\sigma-2} \frac{\Gamma(\sigma)\Gamma(2\sigma-2p-1)}{\Gamma(p+1)\Gamma(\sigma-p)}(-Q)^p$$
$$- \frac{4\pi\alpha\sigma}{(2n)^{2\sigma-3}} \sum_{p=\sigma-1}^{p=\infty} G_p\frac{(-Q)^p}{\Gamma(2p-2\sigma+4)} + \mu 2^{\frac{3}{2}}\sigma\sqrt{\pi}\frac{1 + 2\alpha(\sigma-1)}{\left[2n - \frac{5}{4} - 2\frac{\sigma-1}{\alpha^2}\right]^{\frac{5}{2}}}.$$

On a d'ailleurs

$$G_{\sigma-1} = \sum_{p=0}^{p=\sigma-2} \frac{\Gamma(\sigma)}{\Gamma(p+1)\Gamma(\sigma-p)}\frac{(-1)^{\sigma-p}}{\sigma-p-1},$$
$$G_p = (-1)^{p-\sigma}\frac{\Gamma(p-\sigma+1)\Gamma(\sigma)}{\Gamma(p+1)} \qquad (\text{pour } p \geqq \sigma).$$

ÉLECTRICITÉ. — *Remarques sur l'établissement du régime dans les circuits électriques.* Note de M. **André Blondel.**

A côté des méthodes classiques d'intégration applicables à l'étude des établissements brusques de régime dans un complexe défini par un système d'équations différentielles, on sait que l'on peut utiliser l'intégrale obtenue par une formule dite de développement.

La première formule de ce genre a été donnée par Heaviside pour un seul cas particulier et sans démonstration; on peut, en combinant les règles de

la méthode symbolique avec le théorème de Cauchy, voir immédiatement une forme plus générale de la solution.

En pratique les fonctions qui définissent le régime final seront soit des polynomes entiers ou z, soit des fonctions de $\mathcal{E}^{zt}$ ($\mathcal{E}$ étant la base des logarithmes népériens); z étant soit réel (ce qui comprend le cas des fonctions hyperboliques), soit imaginaire (ce qui comprend le cas des fonctions circulaires); nous sommes ainsi conduit à considérer l'intégrale de Cauchy

$$(1)\qquad \int_\gamma \frac{f(z)}{\varphi(z)}\,\frac{\mathcal{E}^{zt}}{z-a}\,dz$$

dans laquelle $f(z)$, $\varphi(z)$ sont des fonctions holomorphes d'une variable complexe z, a une constante complexe $(\alpha+j\beta)$, t le temps, γ le contour d'intégration qui contient l'origine et le pôle a. On appellera j le symbole des imaginaires. On admettra, pour simplifier l'exposé, que $\varphi(z)$ n'a que des racines simples (le cas contraire ne se présentant que d'une façon tout à fait exceptionnelle dans les problèmes pratiques qu'on a à résoudre).

Nous calculerons une première expression de l'intégrale (1) au moyen des résidus.

Nous mettrons d'abord à part le résidu correspondant au pôle a

$$\frac{f(a)}{\varphi(a)}\mathcal{E}^{at}$$

Pour obtenir les résidus relatifs aux autres pôles, nous mettons la fonction à intégrer sous la forme

$$\frac{\dfrac{f(z)}{z-a}\mathcal{E}^{zt}}{\varphi(z)}$$

et nous désignons par δ les n racines de l'équation $\varphi(z)=0$; les résidus correspondants sont donnés par le dernier terme du second membre de (2).

D'où la première expression cherchée pour l'intégrale (1)

$$(2)\qquad \frac{1}{2\pi j}\int_\gamma \frac{f(z)\,\mathcal{E}^{zt}\,dz}{\varphi(z)(z-a)}=\frac{f(a)\,\mathcal{E}^{at}}{\varphi(a)}+\sum\frac{f(\delta_n)}{(\delta_n-a)\,\varphi'(\delta_n)}\mathcal{E}^{\delta_n t}.$$

Cherchons une autre expression de l'intégrale du premier membre en y introduisant les principes de la méthode symbolique créée par Lagrange. En adoptant le symbole de dérivation $\mathfrak{D}=\frac{d}{dt}$, nous pouvons écrire symboliquement

$$\mathcal{E}^{zt}f(z)=f(\mathfrak{D})\,\mathcal{E}^{zt};\qquad \mathcal{E}^{zt}\varphi(z)=\varphi(\mathfrak{D})\,\mathcal{E}^{zt}.$$

et, par suite, nous pouvons écrire l'intégrale considérée (1) sous la forme

$$\int_\gamma \frac{f(\mathfrak{D})}{\varphi(\mathfrak{D})} \frac{\mathcal{E}^{zt}}{z-2} dz.$$

Dans la méthode symbolique, le calcul algébrique est applicable (sous les restrictions connues) en traitant l'opérateur comme une simple variable indépendante; on peut donc faire sortir de l'intégrale en z le facteur $\frac{f(\mathfrak{D})}{\varphi(\mathfrak{D})}$ et l'écrire

$$\frac{f(\mathfrak{D})}{\varphi(\mathfrak{D})} \int_\gamma \frac{\mathcal{E}^{zt}}{z-a} dz = \frac{f(\mathfrak{D})}{\varphi(\mathfrak{D})} 2\pi j \mathcal{E}^{at}, \tag{3}$$

d'après l'expression évidente du résidu.

Égalant cette dernière expression divisée par $2\pi j$ avec le second membre de (2), on obtient finalement la relation suivante, où les crochets indiquent la fonction introduite brusquement

$$x = \frac{f(\mathfrak{D})}{\varphi(\mathfrak{D})} [\mathcal{E}^{at}] = \frac{f(a)}{\varphi(a)} \mathcal{E}^{at} + \sum \frac{f(\delta_n)\mathcal{E}^{\delta_n t}}{(\delta_n - a)\psi'(\delta_n)}. \tag{4}$$

Toute intégrale *symbolique* ayant la forme du premier membre de (4) et qui correspond à l'application brusque d'un régime exponentiel $\mathcal{E}^{at}$ dans l'opérateur $\frac{f(\mathfrak{D})}{\varphi(\mathfrak{D})}$ se traduit donc *algébriquement* par l'expression donnée au second membre. L'opérateur $\frac{f(\mathfrak{D})}{\varphi(\mathfrak{D})}$ résulte de la résolution des équations différentielles définissant le problème, mises d'abord sous la forme symbolique.

Cette formule générale (4) permet de retrouver comme cas particuliers tous les cas usuels :

L'hypothèse $a = j\omega$	correspondra à une fonction	sinusoïdale;
» $a = -m$	» »	exponentielle amortie;
» $a = -m + j\omega$	» »	sinusoïdale amortie;
» $a = 0$	» »	constante qui de zéro passe brusquement à la valeur 1 (cas traité par Heaviside).

Il reste à vérifier chaque fois si la solution satisfait aux conditions limites, qui sont de deux sortes.

1° *Conditions finales donnant le régime statique permanent obtenu.* — La somme représente le régime transitoire; quand il a disparu le régime

obtenu défini par le premier terme du second membre est bien une solution du régime permanent.

Le régime sinusoïdal ($x = E_0 \cos \Omega t$), s'obtiendra en prenant la partie réelle de la solution obtenue dans la seconde hypothèse (car $\cos \Omega t$ est la partie réelle de $\mathcal{E}^{j\Omega t}$); de même le régime correspondant à une oscillation assortie $E_0 \mathcal{E}^{-mt} \cos \Omega t$ s'obtiendra en prenant la partie réelle obtenue dans la troisième solution.

2° *Conditions relatives au régime initial* (*pour* $t = 0$). — Si $t = 0$ l'intégrale (1) se réduit à

$$\int_\gamma \frac{1}{z - a} \frac{f(z)}{\varphi(z)} dz.$$

a. Si le régime initial x_0 doit être nul d'après les conditions du problème, l'intégrale doit être nulle quand le contour γ est un cercle de rayon infini décrit convenablement. Cette condition sera réalisée si le degré de $f(z)$ est inférieur à celui de $\varphi(z)$. Il est facile de le vérifier, si f et φ sont des polynomes entiers; dans le cas contraire, on examinera si le module de

$$\frac{z f(z)}{(z - a)\varphi(z)}$$

tend vers zéro quand le module de z tend vers l'infini. Par exemple on voit que, si $f(z)$ est un sinus hyperbolique ou circulaire, et $\varphi(z)$ un cosinus de même espèce, l'intégrale tend vers zéro.

b. Si le régime initial de la variable cherchée (a) doit être non pas nul, mais fini, il faut alors que la fonction $\frac{f(z)}{\varphi(z)}$ tende vers une valeur finie pour z infini, car l'intégrale :

$$\int_\gamma \frac{f(z)}{(z - a)\varphi(z)} dz$$

prise dans le domaine d'un cercle de rayon infini autour de l'origine prendra la forme suivante, où A désigne une constante

$$\int_\gamma \frac{A\, dz}{z} = A$$

quand le module de z devient infini,

c. Enfin il faut que la solution satisfasse aux conditions relatives aux valeurs initiales des dérivées

$$\frac{d^n x}{dt} = \int_\gamma \frac{z^n f(z) \mathcal{E}^{zt} dz}{\varphi(z)(z - a)}$$

n étant l'ordre de la dérivée. On voit ainsi par le même raisonnement que, si le degré de f est inférieur de p au degré de φ, les $(p-1)$ premières dérivées sont nulles pour $t=0$; si $p=2$, la première dérivée seule peut être nulle; pour $p=1$, elle sera finie. Si $f(z)=1$ toutes les dérivées s'annulent avec x au temps zéro.

En définitive le champ d'application des formules dites de développement, n'est pas général, mais limité par les conditions *initiales* auxquelles ce développement doit satisfaire pour $t=0$. C'est pourquoi certains problèmes d'électricité sont impossibles à intégrer par ce procédé, tandis qu'ils trouvent une solution dans les méthodes classiques.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la fixation de l'hydrogène sulfuré dans le sang.* Note (¹) de MM. **A. Desgrez**, **H. Bierry** et **L. Lescœur**.

Haggard (²), dans une publication récente, étudiant l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'organisme rejette l'hypothèse physiologique d'une combinaison sulfurée avec l'hémoglobine (sulfhémoglobine) et pense à une combinaison complexe avec les divers éléments du plasma sanguin.

Sans préjuger des phénomènes d'oxydation qui se produisent très rapidement aux dépens d'une partie de l'hydrogène sulfuré, il est de première nécessité d'étudier tout d'abord les combinaisons possibles de ce gaz avec les éléments minéraux du sang ou du plasma.

Rien ne s'oppose en effet à admettre avec Diakonow, Pohl (³), etc., que l'hydrogène sulfuré est transporté dans la circulation grâce à l'alcalinité du sang.

De ce point de vue, nous avons cherché à préciser l'équilibre chimique possible entre l'hydrogène sulfuré et les bases du sang, en nous inspirant des données relatives à l'état d'acidité ionique des solutions.

Nous avons réalisé, en vue de définir cet équilibre, des essais directs *in vitro* qui nous ont fait connaître la composition chimique du milieu à des pH déterminés.

Voici d'abord la signification des notations employées et les définitions qui s'y rattachent.

1° Nous exprimons H^2S total, ainsi que CO^2 total, dans une solution

(¹) Séance du 26 avril 1926.

(²) H.-W. Haggard, *J. of Biol. Chem.*, 49, 1921, p. 519-529.

(³) J. Pohl, *Archiv f. experiment. Pathol. u. Pharmakol.*, 22, 1887, p. 1

donnée, par le nombre de centimètres cubes de liqueur $\frac{N}{50}$ qui leur correspond en alcalimétrie ([1]).

Soient a ce nombre pour H^2S, a' ce nombre pour CO^2.

2° Nous exprimons en centimètres cubes de liqueur $\frac{N}{50}$ l'alcalinité de titration au rouge de méthyle des sels formés dans la solution par les acides précédents : soient b le nombre de centimètres cubes obtenu dans le cas des sulfures, b' le nombre de centimètres cubes obtenu dans le cas des carbonates.

3° Nous utilisons, sous le terme d'*indice d'acidité des sulfures*, le rapport $\frac{a}{b}$, dans le cas des solutions sulfurées, sous celui d'*indice d'acidité des carbonates*, le rapport $\frac{a'}{b'}$ dans le cas des solutions carbonatées. L'indice d'acidité ainsi défini a même signification que l'acidité ionique d'une solution caractérisée par le pH.

Essayons donc d'établir expérimentalement la correspondance entre les pH et les indices, caractéristiques, tous deux, d'un même état d'équilibre. Pour cela, adressons-nous à des solutions de constitution simple, dans lesquelles il soit possible de faire simultanément les deux déterminations.

Voici, concernant un mélange en solution aqueuse de sulfhydrate de sodium (de concentration 0,02 N environ) et d'hydrogène sulfuré, la correspondance entre les indices d'acidité $\frac{a}{b}$ des sulfures et les pH, pour une partie de l'échelle limitée au voisinage du pH du sang normal :

pH à 18°.......	7	7,2	7,4	7,6	7,8
$\frac{a}{b}$..............	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2

Ce tableau, établi une fois pour toutes, permettra de déduire immédiatement, de la connaissance du pH d'un milieu sulfuré, la valeur du rapport $\frac{a}{b}$ (indice d'acidité des sulfures) de ce milieu, quelle qu'en soit la complexité.

Nous avons répété, pour les carbonates, ce que nous avons fait pour les sulfures et déterminé expérimentalement la correspondance entre les pH et

([1]) Chaque centimètre cube $\frac{N}{50}$ d'hydrogène sulfuré correspond à $0^{mg},341$ [H^2S].

Chaque centimètre cube $\frac{N}{50}$ d'acide carbonique correspond à $0^{mg},44$ [CO^2].

les indices d'acidité de mélanges en quantités variables d'acide carbonique et de bicarbonate de soude (concentration = 0,02 N environ).

pH, à 18°	7	7,2	7,4	7,6	7,8
$\frac{a'}{b'}$	2,32	2,20	2,13	2,08	2,05

Dans le cas d'un mélange à la fois sulfuré et carbonaté, on est autorisé à envisager, indépendamment l'un de l'autre, les deux rapports $\frac{a}{b}$, $\frac{a'}{b'}$ et, pour les besoins du calcul, à se servir de leur valeur numérique, d'après les tableaux de correspondance ci-dessus. Ainsi, pratiquement, pour un mélange complexe tel que le sang, on déterminera les quantités respectives de CO^2 (a) et de H^2S (a'), mais on ne pourra évaluer que l'alcalinité totale ($b + b'$). Les trois données pH, a et a' permettront de fixer, d'après les rapports indiqués plus haut, les deux inconnues b et b'.

Pour pH 7,6 — voisin de celui du sang normal et à la température de 18° — l'existence d'un indice d'acidité des sulfures de 2,3 indique la présence de 2,3 équivalents d'hydrogène sulfuré pour 1 équivalent de base. C'est-à-dire qu'il ne peut exister, dans ces conditions, de sulfure neutre (indice 1), ni même de sulfhydrate (indice 2), mais que 1^{mol} de ce dernier coexiste avec $0^{mol},15$ d'hydrogène sulfuré [1].

Faisant le même raisonnement pour l'indice d'acidité des carbonates, on voit qu'il ne peut exister, dans le sang, qu'un mélange de bicarbonate et d'acide carbonique dans la proportion de 1^{mol} de Co^3NaH pour $0^{mol},04$ d'acide carbonique (indice d'acidité = 2,08) [2].

La nature des sulfures minéraux susceptibles de se rencontrer dans le sang, à la suite d'une intoxication, pourrait se trouver aussi bien définie, comme l'est celle des carbonates qui se trouvent à l'état normal dans le sang, à condition que la dissociation de l'hydrogène sulfuré subisse, sous l'influence de la température, des variations de même ordre que celle de l'acide carbonique.

---

(1) Au moins pour la température de 18°.

(2) Les moyennes données par Van Slyke, pour 100^{cm^3} de sang humain normal, sont, pour une tension de CO^2 de 41^{mm} de mercure :

Acide carbonique total	$218^{cm^3},6\ \frac{N}{50}$
Alcalinité liée à l'acide carbonique	103,6 »

ce qui correspond à un indice d'acidité, pour les carbonates, de $\frac{218,6}{103,6} = 2,10$.

Supposons le cas d'une inhalation d'hydrogène sulfuré; portons en abscisses l'alcalinité liée à l'hydrogène sulfuré total dans 100^{cm^3} de sang. Il faut, pour obéir à la loi physiologique de la constance du pH sanguin, que le point figuratif de la masse variable du composé sulfuré minéral (dans le sang) se déplace sur la droite d'indice d'acidité des sulfures (2,3) correspondant au pH du sang (*fig.* 1).

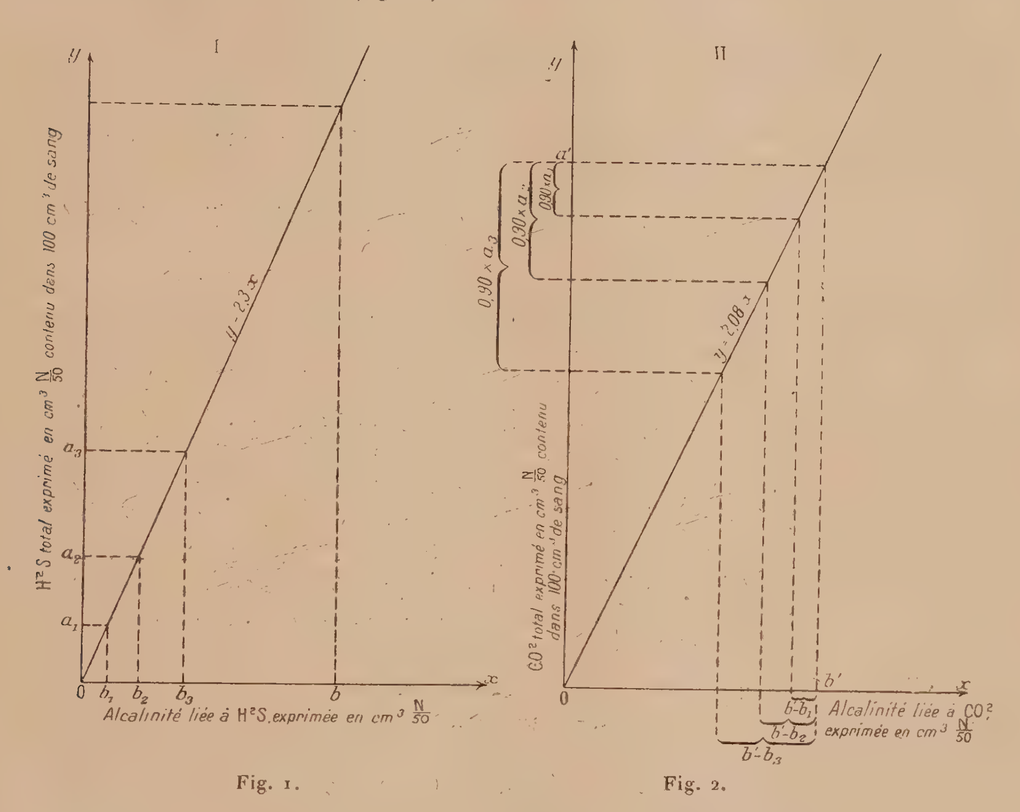


Fig. 1. Fig. 2.

Quand la quantité d'hydrogène sulfuré absorbé devient a_1, a_2, a_3, l'alcalinité liée à l'hydrogène sulfuré devient b_1, b_2, b_3. Il va de soi que cette alcalinité liée à l'hydrogène sulfuré est prise à l'alcalinité des bicarbonates b', qui diminue d'autant et devient $b' - b_1$, $b' - b_2$, $b' - b_3$ (*fig.* 2).

Si l'on admet cette substitution, il faut évidemment, pour que la constance de l'indice d'acidité des carbonates soit satisfaite, qu'une certaine proportion d'acide carbonique soit mise en liberté. L'hydrogène sulfuré introduit se substitue au gaz carbonique. On notera que cette substitution ne doit pas se faire molécule à molécule, mais dans le rapport de l'indice d'acidité des sulfures à l'indice d'acidité des carbonates, tous deux consi-

dérés pour le pH normal du sang : pour une molécule de H^2S transportée grâce à l'alcalinité du sang, il y aurait, si l'on adopte les indices que nous avons trouvés par l'expérience, départ de $\frac{2,08}{2,30} = 0^{mol},90$ de CO^2.

En résumé, on peut déterminer le rapport suivant lequel, dans une solution de pH donné, se trouvent liés les alcalis et l'hydrogène sulfuré.

Sans préjudice de phénomènes surajoutés, tels que celui de l'oxydation dont l'importance peut être considérable, on voit comment peut s'effectuer la fixation, le transport puis le départ de l'hydrogène sulfuré introduit dans la circulation. Sans faire appel à une combinaison hypothétique avec les constituants organiques du sang, il suffit de considérer l'action de l'hydrogène sulfuré sur les alcalis et les phénomènes de diffusion gazeuse.

PATHOLOGIE. — *La conjonctivite granuleuse du lapin et l'origine du trachome.* Note de MM. **Charles Nicolle** et **Ugo Lumbroso.**

On a pris soin, dans les publications de l'Institut Pasteur de Tunis relatives au trachome, de définir celui-ci par sa lésion spéciale, la granulation, avec ses caractères à l'œil nu et son évolution : début insidieux, localisation primitive et principale à la région tarsienne de la paupière supérieure. C'est ainsi que se présentent et se reconnaissent le trachome naturel de l'homme et les trachomes d'inoculation du chimpanzé et du magot (*Macacus innuus*), seuls animaux réactifs.

Or il existe, chez plusieurs espèces animales, des conjonctivites granuleuses naturelles que l'on pourrait confondre avec le trachome véritable si l'on négligeait les caractères que nous venons de lui donner.

Chez les petits singes, les granulations naturelles sont en nombre variable, généralement restreint, sans localisation propre. La scarification d'une conjonctive qui présente une seule de ces lésions banales peut être suivie d'une éruption de granulations pareilles, non seulement sur la conjonctive de l'œil scarifié, mais bientôt sur celle de l'autre œil.

Nous aurons surtout en vue, dans cette Note, la conjonctivite granuleuse naturelle du lapin. Elle est commune en Tunisie; dans certains élevages, elle paraît constante.

Elle nous est apparue, tout d'abord, sous forme de placards folliculaires, localisés aux angles internes ou externes des paupières, si réguliers dans leur disposition, qu'on eût pu y voir un élément, pour ainsi dire normal,

de la conjonctive. Dans les publications intérieures de notre laboratoire, ces lésions étaient dites banales.

Elles constituent, en réalité, la forme localisée, réduite, torpide et tenace d'une conjonctivite granuleuse qui a eu sa période de généralisation à toute la surface conjonctivale et qui est susceptible, à la moindre cause, de l'envahir à nouveau.

Cette conjonctivite débute dans les jours qui suivent la naissance. Elle se traduit alors par des granulations disséminées. Ce même aspect peut se rencontrer chez des lapins adultes. Une simple scarification des conjonctives peut la faire reparaître chez tout animal porteur d'amas folliculaire, c'est-à-dire pratiquement sur tout lapin de nos élevages. De l'œil scarifié, elle passe en peu de jours à l'autre œil. Sur l'un et l'autre, elle présente, avec les lésions de trachome humain, des différences essentielles. Jamais on n'observe, chez le lapin, la localisation à la région tarsienne de la paupière supérieure; les granulations, disséminées d'emblée sur les conjonctives des deux paupières, ont plutôt une prédilection pour celle de la paupière inférieure. Cette conjonctivite est inoculable du lapin au lapin, du lapin aux petits singes avec report possible de ceux-ci au lapin. Chez les uns et les autres, elle revêt les mêmes caractères.

L'existence de cette conjonctivite granuleuse, des conjonctivites voisines des singes, du chien provoque plusieurs réflexions :

1° Elle commande la prudence à l'expérimentateur dans ses recherches sur le trachome. Seuls, les animaux chez qui l'évolution du trachome est celle de la maladie humaine (chimpanzé, magot) doivent être utilisés pour ces recherches.

2° Elle commande une même prudence pour l'étude de ces conjonctivites granuleuses banales elles-mêmes. Leur fréquence, leurs rechutes, leur généralisation à la moindre intervention locale, leur absence de caractères particuliers, leur inoculabilité dans la même espèce et à d'autres espèces en rend l'étude particulièrement délicate. Celle-ci cependant s'impose; ces conjonctivites peuvent servir à éclairer certains points de nos connaissances sur le trachome humain, si difficile à étudier.

3° Les conjonctivites granuleuses naturelles des animaux semblent bien renseigner, dès à présent, sur l'origine du trachome. Les espèces chez qui nous les avons rencontrées, en particulier le lapin, vivent les yeux au contact du sol. La terre végétale, les débris de la litière les souillent. Rien de surprenant que ces yeux s'enflamment dès les premiers jours de la vie

du fait d'un virus tellurique ou mieux *humique* et que, sans cesse, ils se réinfectent.

Le trachome humain n'a pas, sans doute, d'autre origine. Une oculiste russe, Mme Trepezoutzewa nous avait fait remarquer que, dans son pays, le trachome ne frappe guère que la population agricole. Il en est de même en Afrique mineure.

Si le trachome peut passer de l'homme à l'homme, soit directement, soit par l'intermédiaire des mouches, il est fort probable qu'il a conservé aussi ses affinités avec la terre. On peut donc espérer que, par les progrès de l'hygiène qui écarte l'homme du sol, le trachome est appelé à disparaître peu à peu. Et c'est ainsi sans doute qu'il est disparu, sans qu'on en ait connu la raison, des pays civilisés qu'il frappait autrefois.

M. **P. Appell** fait hommage à l'Académie du *Traité général de Stéréoscopie* de M. E. Colardeau, dont il a écrit la *Préface*.

NOMINATIONS.

L'Académie décide que son Bureau, composé de MM. **Ch. Lallemand**, président; **Ch. Barrois**, vice-président; **Émile Picard** et **A. Lacroix**, secrétaires perpétuels, fera partie du Comité de patronage qui s'organise en vue de l'apposition d'une plaque commémorative sur la maison natale et familiale de *Georges Gouy*.

M. **P. Villard** est désigné pour représenter l'Académie à l'inauguration de cette plaque.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de deux candidats à la chaire de Physique végétale vacante au Muséum national d'Histoire naturelle, pour la première ligne, M. **Marc Bridel** obtient 33 suffrages contre 10 à M. *Paul Becquerel*, 6 à M. *René Wurmser* et 1 à M. *Émile Demoussy*. Il y a 3 bulletins blancs.

Pour la seconde ligne, M. **Paul Becquerel** obtient 31 suffrages contre 20 à M. *René Wurmser*. Il y a 2 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts comprendra :

En première ligne. . . . . M. **Marc Bridel**
En seconde ligne. . . . . M. **Paul Becquerel**

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *La méthode de Darboux et les équations* $s=f(x, y, z, p, q)$; par R. Gosse, et *Figures d'équilibre et Cosmogonie*, par Alex. Véronnet, fascicules XII et XIII du *Mémorial des Sciences mathématiques*. (Présentés par M. P. Appell.)

2° *La sécrétion interne du pancréas et l'insuline*, par André Choay. (Présenté par M. G. Bertrand.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Le jeu de pile ou face et les formules de Laplace*. Note [1] de M. **Mirimanoff**, présentée par M. Hadamard.

Considérons une série de s épreuves comportant deux événements contradictoires A et B de probabilités constantes p et q (conditions de Bernoulli). Pour calculer la probabilité

$$T_l=\frac{s!}{(sp+l)!\,(sq-l)!}\,p^{sp+l}q^{sq-l},$$

d'un écart $l=m-sp$ (où m est le nombre de réalisations de A), on se sert habituellement de la formule approchée

$$(1)\qquad T_l=\frac{1}{\sqrt{2\pi spq}}\,e^{-\frac{l^2}{2spq}}=\frac{1}{\sqrt{2\pi spq}}\,e^{-t^2},$$

$t=\dfrac{l}{\sqrt{2spq}}$ étant l'écart réduit.

---

(1) Séance du 3 mai 1926.

Diverses formules ont été, de même, indiquées pour calculer la probabilité P_l d'un écart compris entre deux limites $-l$ et l, auxquelles correspondent les valeurs $-t$ et t de l'écart réduit.

Des tentatives intéressantes ont été faites pour évaluer les erreurs commises en appliquant ces formules. Je citerai, en particulier, les travaux de P.-A. Nekrassoff, de Mansion et de M. de la Vallée Poussin. Mais les limitations fort remarquables obtenues par ces géomètres ne suffisent pas toujours dans la pratique. Aussi ai-je pensé qu'il serait utile de les préciser davantage. Je me bornerai au cas symétrique $\left(p = q = \frac{1}{2}\right.$, jeu de pile ou face$\left.\right)$.

Partons de l'expression suivante de T_l qu'on établit sans peine :

$$(2)\qquad T_l = \sqrt{\frac{2}{\pi s}}\, e^{-t^2 + (f+\varphi)\frac{1}{s}},$$

$$f = 2\int_0^t \frac{z - 2tz^2 + 2z^3}{1 - \frac{2z^2}{s}}\, dz, \qquad \frac{\varphi}{s} = u_s - u_{\frac{s}{2}+l} - u_{\frac{s}{2}-l},$$

où $u_s = \frac{1}{12s} - \frac{1}{360s^3} + \frac{\vartheta}{1260s^5}$, ϑ étant un nombre positif < 1 (formule de Stirling).

En développant $\frac{f}{s}$ suivant les puissances croissantes de $\frac{1}{s}$, on trouve

$$(3)\qquad \frac{1}{s} f = \sum_{i=1}^{k} 2^i t^{2i}\left[\frac{1}{2i} - \frac{t^2}{(2i+1)(i+1)}\right]\frac{1}{s^i} + \frac{2^{k+1}}{s^{k+1}}\int_0^t \frac{z^{2k+1} - 2tz^{2k+2} + 2z^{2k+3}}{1 - \frac{2z^2}{s}}\, dz.$$

Si l'on arrête le développement au terme en $\frac{1}{s^2}$, on en tire immédiatement la formule donnée par Lord Rayleigh (¹).

Supposons que t fasse partie des intervalles suivants :

$$(4)\qquad \begin{cases} |t| \leqq 3 & \text{pour} \quad 32 \leqq s < 50, \\ |t| \leqq 4 & \text{pour} \quad s \geqq 50. \end{cases}$$

(Dans la pratique l'écart $t = 2,5$ est rarement dépassé.) On peut montrer qu'à l'intérieur de ces intervalles, $f + \varphi$ vérifie les inégalités

$$(5)\qquad f + \varphi < 0,547, \qquad |f + \varphi| < 0.56\, e^{\frac{t^2}{2}}.$$

(¹) *Philosophical Magazine*, 37, 1919, p. 321-347.

Posons $f+\varphi=\left(-\frac{1}{4}+t^2-\frac{t^4}{3}\right)+\chi\frac{1}{s}$. On peut montrer qu'à l'intérieur des mêmes intervalles

(6) $$|\chi|<\frac{1}{9}e^{t^2}.$$

On en tire

(7) $$T_l=\sqrt{\frac{2}{\pi s}}e^{-t^2}\left\{1+\left(-\frac{1}{4}+t^2-\frac{t^4}{3}\right)\frac{1}{s}\right\}+\frac{\varepsilon}{s^2\sqrt{\frac{s}{2}}},$$

où $|\varepsilon|<0,1$. Plus exactement ε est compris entre $-0,0627$ et $0,0372$ si χ est négatif, et entre 0 et 0,0999 si χ est positif.

Prenons l'exemple déjà envisagé par Nekrassoff et Markoff [1]. Soit $s=20000$, $l=200$, $t=2$. La formule (7) donne alors

$$T_l=0,000103326746o8,$$

avec au moins onze décimales exactes. Ce résultat a été confirmé par M. Duarte qui a eu la patience de calculer directement T_l, avec 15 décimales exactes.

En appliquant maintenant à la formule (7) la formule sommatoire d'Euler, on obtient

(8) $$P_l=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^t e^{-t^2}+T_l+\frac{e^{-t^2}}{3\sqrt{\pi}}\left(-\frac{7}{2}t+t^3\right)\frac{1}{s}+\frac{\lambda t}{s^2},\qquad \lambda<0,75.$$

On en tire l'expression de l'erreur commise dans les formules ci-dessus mentionnées. Je tiens à ajouter qu'une partie des résultats établis s'étendent au cas général de $p\neq q$. De plus, les limites fixes 3 et 4 des inégalités (4) peuvent être remplacées par des limites plus grandes, fixes ou variables.

Soit encore $s=20000$, $l=200$, $t=2$. La formule (8) fournit la valeur $P_{200}=0,995425763$ avec au moins 8 décimales exactes. Nous avons retrouvé, M. Duarte et moi, les 7 premières décimales en calculant cette probabilité par la méthode des fractions continues de Markoff [1] (les six premières décimales avaient déjà été indiquées par Markoff).

---

[1] *Bulletin de la Soc. Physico-Mathém. de Kasan*, 9, 1899, p. 29-34.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations différentielles linéaires à coefficients presque périodiques.* Note de M. J. **Favard**, présentée par M. Hadamard.

Les fondements de l'étude des équations différentielles linéaires à coefficients quasi périodiques ont été posés par Bohl [1]. Nous nous sommes proposé d'étendre ses résultats aux coefficients presque périodiques; le point de départ de nos recherches est un théorème de M. Bochner [2]. Toute fonction presque périodique $f(t)$, d'une variable réelle t, est une fonction normale et réciproquement [cela signifie que de toute suite de fonctions $f(t+h_n)$ $(n=0, 1, 2, \ldots)$, où les h_n sont des nombres réels, on peut extraire une suite $f(t+h_{n\nu})$ $(\nu=0, 1, 2, \ldots)$ qui converge uniformément dans $-\infty < t < +\infty$ vers une fonction limite $f^*(t)$, elle-même presque périodique]. Il semble d'ailleurs que Bohl connaissait ce résultat pour les fonctions quasi périodiques.

En même temps que la fonction presque périodique $f(t)$, on est amené à considérer les fonctions $f(t+h)$ et $f^*(t)$ qui sont limites d'une suite uniformément convergente de fonctions $f(t+h)$ et nous désignons par $H[f(t+h)]$ l'ensemble de ces fonctions.

I. *Intégration.* — 1° L'intégrale d'une fonction presque périodique, si elle est bornée, est aussi presque périodique : ce théorème est dû à Bohl (*loc. cit.*) et à M. Bohr [3]; notre méthode de démonstration consiste à prouver que, dans ce cas, l'intégrale est, elle aussi, une fonction normale.

2° Si la fonction $f(t)$, à valeur moyenne nulle, n'a pas d'intégrale bornée, il existe alors dans l'ensemble $H[f(t+h)]$ au moins deux fonctions f^+ et f^- telles que

$$\int_0^t f^+(t)\,dt \geqq 0 \quad \text{et} \quad \int_0^t f^-(t)\,dt \leqq 0.$$

II. *Les systèmes différentiels linéaires.* — Soit S_t un système :

$$(S_t) \quad \frac{dx_i}{dt} = f_{i,1}(t)x_1 + f_{i,2}(t)x_2 + \ldots + f_{i,n}(t)x_n + g_i(t) \quad (i=1, 2, \ldots, n),$$

---

[1] *Journal de Crelle*, **131**, 1906, p. 268-321.

[2] *Comptes rendus*, **180**, 1925, p. 1156.

[3] *Acta Mathematica*, **45**, 1924, p. 123.

où les fonctions f et g sont presque périodiques et t réel.

En même temps que (S_t) nous considérons les systèmes

$$\frac{dx_i}{dt} = f^*_{i,1}(t)\,x_1 + \ldots + f^*_{i,n}(t)\,x_n + g^*_i(t) \qquad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

avec

$$f^*_{i,k}(t) = \lim_{\nu \to \infty} f_{i,k}(t + h_\nu); \qquad g^*_i(t) = \lim_{\nu \to \infty} g_i(t + h_\nu)$$

et nous désignerons leur ensemble par $H(S_{t+h})$; nous considérerons aussi le système homogène (Σ_t) correspondant à (S_t) et l'ensemble $H(\Sigma_{t+h})$. Les résultats sont alors les suivants :

1° Si le système non homogène (S_t) a une solution bornée et si aucun des systèmes de l'ensemble $H(\Sigma_{t+h})$ n'a de solution bornée (sauf, bien entendu, la solution triviale $x_i = 0$), alors la solution bornée de (S_t) est composée de fonctions presque périodiques et il en est de même pour tout autre système de l'ensemble $H(S_{t+h})$.

Ce théorème contient, comme cas particuliers, les résultats connus de M. Esclangon et ceux encore inédits de M. Neugebauer sur les équations à coefficients constants.

2° Appelons valeur absolue d'une solution $[x_1(t), x_2(t), \ldots, x_n(t)]$, des systèmes que nous considérons, la racine carrée de la quantité

$$|x_1|^2 + |x_2|^2 + \ldots + |x_n|^2 :$$

si (Σ_t) n'a pas de solution dont la valeur absolue peut devenir aussi petite qu'on veut, et si (S_t) a des solutions bornées, l'une d'elles, au moins, est composée de fonctions presque périodiques et il en est également ainsi pour tout système de l'ensemble $H(S_{t+h})$. Celle $[\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n]$, que notre méthode nous permet de définir, possède, relativement à toute autre solution $[x_1, \ldots, x_n]$ du système S_t, la propriété suivante :

$$\overline{\lim_{-\infty < t < \infty}} (|\xi_1|^2 + |\xi_2|^2 + \ldots + |\xi_n|^2) \leq \overline{\lim_{-\infty < t < \infty}} (|x_1|^2 + |x_2|^2 + \ldots + |x_n|^2).$$

III. *Une équation de la théorie des perturbations.* — Il s'agit de l'équation

$$(1) \qquad \frac{d^2x}{dt^2} = \varphi(t)x + \psi(t),$$

où φ et ψ désignent des fonctions presque périodiques réelles de t. Considérons d'abord l'équation sans second membre

$$(2) \qquad \frac{d^2x}{dt^2} = \varphi(t)x.$$

Nous avons examiné trois cas :

1° L'équation (1) n'a que des solutions bornées : elles sont alors de la forme

$$\mathcal{R} + \frac{k}{\sqrt{R}} \cos\left(\int_c^t R\, dt\right),$$

où $\mathcal{R}$ et R désignent des fonctions presque périodiques, la deuxième positive; k et c sont les constantes d'intégration. Ces solutions sont toutes presque périodiques si

$$\int_c^t R\, dt = ht + \text{fonction presque périodique.}$$

2° L'équation (2) n'a qu'une seule solution bornée S, telle que $S^2 + S'^2$ reste supérieur à une quantité positive : alors S est presque périodique; si (1) a de plus une solution bornée, elle est aussi presque périodique.

3° Lorsque $\varphi(t) \geqq 0$, la solution générale de l'équation (1) est

$$\mathcal{T} + \frac{k}{\sqrt{T}} \operatorname{ch}\left(\int_c^t T dt\right),$$

où $\mathcal{T}$ et T sont des fonctions presque périodiques de t, la dernière positive.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Transformation d'un système de deux équations aux dérivées partielles en involution, en une équation unique du premier ordre.* Note de M. E. Gau, présentée par M. E. Goursat.

J'ai montré ([1]) qu'on peut transformer un système en involution de deux équations du deuxième ordre en une équation unique du premier.

Ce résultat peut être généralisé aux systèmes en involution formés d'une équation du second ordre et d'une équation d'ordre quelconque, ce qui explique les analogies qu'on rencontre dans l'étude de ces deux problèmes. Soit en effet le système

$$(1) \quad \begin{cases} r + f(x, y, z, p, q) = 0, \\ p_{1,n-1} + m_1 p_{0,n} + \varphi(x, y, z, p_{1,0}, p_{0,1}, \ldots, p_{1,n-2}, p_{0,n-1}) = 0. \end{cases}$$

La première de ces équations permet d'exprimer toutes les dérivées $p_{i,k}$

([1]) *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 676.

au moyen de celles dont le premier indice est o ou 1; celles-ci subsisteront donc seules dans les formules.

Considérons alors la transformation

$$(2)\qquad \begin{cases} x' = X(x, y, z, p_{1,0}, p_{0,1}, \ldots, p_{1,n-2}, p_{0,n-1}), \\ y' = Y(x, y, z, p_{1,0}, p_{0,1}, \ldots, p_{1,n-2}, p_{0,n-1}), \\ z' = Z(x, y, z, p_{1,0}, p_{0,1}, \ldots, p_{1,n-2}, p_{0,n-1}). \end{cases}$$

A toute surface de l'espace (x, y, z), ces formules font correspondre une surface de l'espace (x', y', z'). En posant $\frac{\partial z'}{\partial x'} = p'$, $\frac{\partial z'}{\partial y'} = q'$, ces dérivées seront données par les relations

$$(3)\qquad \begin{cases} \frac{dZ}{dx} = p' \frac{dX}{dx} + q' \frac{dY}{dx}, \\ \frac{dZ}{dy} = p' \frac{aX}{dy} + q' \frac{dY}{dy}. \end{cases}$$

Nous désignons, comme d'habitude, par $\frac{dX}{dx}, \frac{dY}{dx}, \frac{dZ}{dx}$ les dérivées des fonctions X, Y, Z par rapport à x, prises sur une surface intégrale; de même pour $\frac{dX}{dy}, \frac{dY}{dy}, \frac{dZ}{dy}$.

Un calcul très simple, montre alors que l'expression $\frac{dX}{dx} + m_1 \frac{dX}{dy}$ ne dépend pas des dérivées d'ordre supérieur à $n-1$, si l'on tient compte des équations (1); les seules quantités qui figurent dans cette expression sont donc $x, y, z, p_{1,0}, p_{0,1}, \ldots, p_{1,n-2}, p_{0,n-1}$, c'est-à-dire les mêmes dont dépend la fonction X elle-même; il est donc possible, et d'une infinité de manières, de choisir pour X, Y et Z trois intégrales particulières des équations suivantes, dans lesquelles les seconds membres sont des fonctions P, Q, R arbitrairement choisies [1].

$$(4)\qquad \begin{cases} \frac{dX}{dx} + m_1 \frac{dX}{dy} = P(X, Y, Z), \\ \frac{dY}{dx} + m_1 \frac{dY}{dy} = Q(X, Y, Z), \\ \frac{dZ}{dx} + m_1 \frac{dZ}{dx} = R(X, Y, Z). \end{cases}$$

En ajoutant les équations (3), après avoir multiplié la seconde par m_1,

---

[1] Il faudra toutefois choisir X et Y de manière qu'on n'ait pas $\psi(X, Y) = 0$.

et en tenant compte des équations (4), on a immédiatement

$$p' P(X, Y, Z) + q' Q(X, Y, Z) = R(X, Y, Z),$$

c'est-à-dire

$$(5) \qquad p' P(x', y', z') + q' Q(x', y', z') = R(x', y', z').$$

La transformation de (2) fait donc correspondre à toute surface intégrale du système (1) une surface intégrale de l'équation (5).

Réciproquement, soit $F(x', y', z') = 0$ une surface intégrale de l'équation (5); les surfaces intégrales correspondantes des équations (1), si elles existent, vérifieront en même temps l'équation $F(X, Y, Z) = 0$. Il faut étudier ces solutions.

Soit C une caractéristique des équations (1) : on sait que le long de cette caractéristique, les quantités y, z, p, q, sont fonctions de x, et l'on a $dy = m_1\, dx$.

Si nous portons ces valeurs dans $F(X, Y, Z)$, cette expression devient une fonction de la seule variable x que nous désignerons par $\Phi(x)$. On a évidemment

$$\frac{d\Phi}{dx} = \frac{\partial F}{\partial X}\left(\frac{dX}{dx} + m_1 \frac{dX}{dy}\right) + \frac{\partial F}{\partial Y}\left(\frac{dY}{dx} + m_1 \frac{dY}{dy}\right) + \frac{\partial F}{\partial Z}\left(\frac{dZ}{dx} + m_1 \frac{dZ}{dy}\right)$$

ou, en tenant compte des relations (4),

$$\frac{d\Phi}{dx} = \frac{\partial F}{\partial X} P + \frac{\partial F}{\partial Y} Q + \frac{\partial F}{\partial Z} R.$$

Mais le second membre est identiquement nul, puisque F est une solution de l'équation (5). Nous en concluons que, sur toute caractéristique des équations (1), l'expression $F(X, Y, Z)$ se réduit à une constante : il suffit qu'elle soit nulle en un point pour qu'elle soit nulle tout le long de la caractéristique.

Un raisonnement classique montre alors que le système formé par les équations (1) et l'équation $F(X, Y, Z) = 0$, admet bien des intégrales communes, qui s'obtiennent par l'intégration d'une équation différentielle ordinaire. Le système (1) et l'équation (5) se ramènent donc l'un à l'autre par la transformation (2).

Il est à remarquer, si l'on voulait faire effectivement la transformation dans la pratique, qu'on dispose des seconds membres P, Q, R; on les choisira de manière à faciliter la recherche des trois intégrales particulières du système (4). Par exemple, on voit qu'on pourra toujours prendre $X = x$ avec $P = 1$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'application de la méthode de Darboux aux équations $s = f(x, y, z, p, q)$.* Note [1] de M. LAINÉ, présentée par M. Goursat.

J'appellerai *équations de Goursat* les équations de la forme

$$s = f(x, y, z, p, q) \tag{1}$$

qui admettent, outre les invariants x et y, un invariant du second ordre au plus pour *chaque* système de caractéristiques. Dans deux Mémoires fondamentaux [2], M. Goursat a formé et intégré explicitement toutes ces équations.

Au premier chapitre de sa thèse [3], M. Gosse recherche les équations (1) qui admettent un invariant du second ordre pour le système de caractéristiques (x), sans faire aucune hypothèse sur le système de caractéristiques (y). Il conclut en particulier que, si f n'est pas linéaire en q, l'équation (1) est une équation de Goursat.

Ce point n'est pas entièrement exact. Après avoir mis l'équation (1) sous la forme

$$s\frac{\partial a}{\partial p} = b(x, y, z, q) - \frac{\partial a}{\partial y} - q\frac{\partial a}{\partial z} \qquad \left(\frac{\partial a}{\partial q} = 0, \quad \frac{\partial^2 b}{\partial q^2} \neq 0\right),$$

M. Gosse considère le cas particulier où

$$\frac{\partial^2 b}{\partial q^2} = \lambda(x, y, z)\, q^{-\frac{3}{2}},$$

et il en déduit

$$b = \omega(x, y, z)\, q^{\frac{1}{2}}.$$

Il faut écrire en réalité

$$b = \omega(x, y, z)\, q^{\frac{1}{2}} - \omega_1(x, y, z) - \omega_2(x, y, z)\, q,$$

car les équations

$$s\frac{\partial a}{\partial p} = \omega q^{\frac{1}{2}} - \frac{\partial a}{\partial y} - q\frac{\partial a}{\partial z} \quad \text{et} \quad s\frac{\partial a}{\partial p} = \omega q^{\frac{1}{2}} - \left(\omega_1 + \frac{\partial a}{\partial y}\right) - q\left(\omega_2 + \frac{\partial a}{\partial z}\right)$$

n'ont pas le même degré de généralité.

---

(1) Séance du 3 mai 1926.

(2) *Annales de la Faculté de Toulouse*, 2e série, 1, 1899, p. 31 et 439.

(3) *Annales de la Faculté de Toulouse*, 3e série, 12, 1920, p. 107. Cf. aussi le fascicule 12 du *Mémorial des Sciences mathématiques*, p. 30.

J'ai déterminé les équations qui échappent à l'analyse de M. Gosse. Elles se ramènent à des équations de Goursat, ou à l'un des types

$$(E_1) \qquad s = p\left[\frac{\varepsilon\sqrt{q}}{z-y} + \left(\frac{1}{z-y} + \frac{1}{z-x}\right)q\right] \qquad (\varepsilon = \pm 1).$$

$$(E_2) \quad s = 2\left[(z+X)^2 + p + \varepsilon(z+X)\sqrt{(z+X)^2+p}\right] \times \left[\frac{\varepsilon'\sqrt{q}}{z-y} + \left(\frac{1}{z-y} - \frac{1}{\varepsilon\sqrt{(z+X)^2+p}}\right)q\right] \qquad (\varepsilon = \pm 1,\ \varepsilon' = \pm 1),$$

X désignant une fonction arbitraire de la seule variable x. Comme on peut s'en assurer directement, l'équation (E_1) admet pour le système (x) l'invariant

$$\frac{r}{p} - \frac{p}{2}\left(\frac{1}{z-y} + \frac{3}{z-x}\right) + \frac{1}{z-x},$$

et l'équation (E_2) l'invariant

$$\frac{r}{2p}\left[1 - \frac{z+X}{\varepsilon\sqrt{(z+X)^2+p}}\right] - \frac{(z+X)^2 + p + \varepsilon(z+X)\sqrt{(z+X)^2+p}}{z-y} + z + \frac{(z+X)^2+2p}{\varepsilon\sqrt{(z+X)^2+p}}.$$

On sait que, pour qu'il existe un invariant du second ordre pour le système (y), il faut qu'on puisse déterminer une fonction $\lambda(x, y, z, q)$ telle que

$$\frac{\partial\lambda}{\partial x} + p\frac{\partial\lambda}{\partial z} + f\frac{\partial\lambda}{\partial q} - \lambda\frac{\partial f}{\partial q} = 0.$$

Cette condition, appliquée aux équations (E_1) et (E_2), montre qu'elles ne sont pas des équations de Goursat, sauf, pour la seconde, quand X se réduit à une constante : elle se ramène alors au type (IV) des équations de Goursat par une transformation ponctuelle simple. Ce cas particulier excepté, il est impossible de ramener les équations (E_1) et (E_2) aux équations de Goursat par une transformation de contact.

J'ajouterai, en ce qui concerne l'équation (E_1), qu'elle vérifie les deux conditions nécessaires, indiquées par M. Gau [1], pour qu'une équation telle que (1) admette un invariant d'ordre $m > 2$ pour le système de caractéristiques (y). On ne peut donc pas affirmer que cette équation n'est pas de la première classe.

---

(1) *Thèse*, Paris, Gauthier-Villars, 1911, p. 37.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur une transformation du problème de Neumann.* Note de M. S. ZAREMBA.

Dans un Mémoire déjà ancien [*Sur le principe du minimum* (*Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie*, 1909)], j'ai signalé l'existence d'un théorème qui, en se servant des notations du calcul vectoriel, peut être énoncé comme il suit : considérons, dans l'espace, un domaine (D) ouvert et borné mais d'ailleurs quelconque ainsi qu'un vecteur $\mathfrak{V}$, fonction arbitrairement donnée de son origine à cela près que l'intégrale

$$\int_{(D)} \mathfrak{V}^2 \, d\tau,$$

où $d\tau$ représente l'élément de volume, ait une valeur finie, bien déterminée; il existera alors une fonction u, parfaitement déterminée à l'intérieur du domaine (D) à une constante additive près par les conditions suivantes :

1° Elle vérifie l'équation de Laplace à l'intérieur du domaine (D);

2° L'intégrale $\int_{(D)} \{\operatorname{grad} u\}^2 d\tau$ est finie;

3° On a :

$$\int_{(D)} \{\mathfrak{V} - \operatorname{grad} u\}.\{\operatorname{grad} h\} \, d\tau = 0$$

pour toute fonction h vérifiant l'équation de Laplace à l'intérieur du domaine (D) et telle que l'intégrale $\int_{(D)} \{\operatorname{grad} h\}^2 d\tau$ soit finie.

Ce théorème subsiste en réalité pour un espace euclidien à un nombre quelconque de dimensions.

Dans le Mémoire cité plus haut, je prouve que, lorsque le vecteur $\mathfrak{V}$ est lui-même un gradient, ce qui arrive lorsque son rotationnel est nul, le problème de la détermination de la fonction u équivaut au problème de Dirichlet lorsque celui-ci est possible.

Actuellement je ferai remarquer (ce que l'on vérifiera avec quelque attention) qu'au cas où la divergence du vecteur donné $\mathfrak{V}$ est nulle, le problème de la détermination de la fonction u équivaut au problème de Neumann (appelé quelquefois « problème hydrodynamique ») lorsque ce problème est possible.

En définitive, le théorème énoncé au début de cette Note permet de

substituer, tant au problème de Dirichlet qu'à celui de Neumann, un problème dont la possibilité n'est subordonnée à aucune espèce de conditions de régularité de la frontière du domaine considéré. Pour reconnaître le parti qu'il est possible de tirer d'une substitution de ce genre, il suffira de se reporter au Mémoire de M. Bouligand, qui forme le fascicule XI du *Mémorial des Sciences mathématiques*.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la continuité d'ordre zéro en hydrodynamique*. Note de M. **Georges Bouligand**.

Un récent échange de vues avec M. S. Zaremba, qui a bien voulu me communiquer le théorème sur le *problème de Neumann* qu'il publie ci-dessus m'a amené à envisager une nouvelle forme d'énoncé concernant la solution de ce problème.

Appelons Σ la paroi d'un vase clos, empli d'un fluide incompressible, en mouvement irrotationnel. Cette paroi Σ change de forme et de position avec le temps, suivant une loi donnée. A un instant t, chaque élément matériel de Σ possède une vitesse donnée $\vec{V}$. Cette vitesse et celle de la particule fluide qui est alors en contact avec l'élément considéré doivent avoir même composante normale, dans le cas où Σ admet des plans tangents. On est conduit à exprimer que la dérivée normale du potentiel des vitesses est égale à la composante normale de $\vec{V}$. Pour transformer cette condition en une autre qui lui soit équivalente dans le cas précédent et qui s'applique à des cas plus généraux, nous aurons recours au flux de $\vec{V}$ à travers une portion quelconque σ de Σ : en passant du point de vue physique au point de vue analytique, ceci nous amènera à introduire, à l'exemple donné par M. H. Lebesgue dans d'autres questions ([1]), une fonction additive d'un sous-ensemble σ de Σ. Nous remplacerons alors la donnée locale : *composante normale de* $\vec{V}$, par la donnée de la fonction d'ensemble précédente, c'est-à-dire nous donnerons le *flux du gradient du potentiel des vitesses* à travers chaque sous-ensemble σ de Σ.

Nous nous acheminons ainsi vers une nouvelle conception du problème de Neumann : étant donné un domaine ouvert Ω, de frontière Σ, considé-

---

([1]) Voir la *Notice sur les travaux scientifiques de M. H. Lebesgue*, page 25; Édouard Privat, Toulouse, 1922.

rons l'ensemble des fonctions harmoniques dans Ω et n'ayant sur Σ que des singularités compatibles avec l'existence d'un flux de gradient, fonction additive bien déterminée pour chaque sous-ensemble σ de Σ.

Considérons d'autre part un champ vectoriel $\vec{V}$, continu ainsi que les dérivées premières de ses composantes dans une sphère contenant Ω tout entier à son intérieur, champ dont nous supposerons la divergence nulle. A ce champ est associée une transformation infinitésimale qui permet de définir le flux de $\vec{V}$ à travers chaque sous-ensemble σ de Σ, à l'aide d'un volume infiniment petit. Il existe une fonction harmonique et une seule, définie à une constante additive près, dont le gradient a même flux que $\vec{V}$ à travers chaque portion de Σ. Cette fonction coïncide avec la solution de M. S. Zaremba dans les conditions indiquées par lui.

En outre, nous retrouvons sous cette forme la continuité d'ordre zéro : physiquement, cela signifie qu'en étudiant les mouvements pris par deux liquides dans deux vases dont les parois varient suivant des lois données, mais dans des conditions voisines, sans plus, ces mouvements sont voisins.

Il est clair que les considérations précédentes s'étendent aux problèmes mixtes qu'on rencontre dans l'hypothèse d'une surface libre. Prenons par exemple le mouvement d'un liquide dans un bassin à paroi fixe. Sa dépendance vis-à-vis de la paroi est régie par la continuité d'ordre zéro. Si la paroi est dépourvue de plan tangent, on substituera à la condition $\frac{d\varphi}{dn} = 0$ celle que le flux de liquide par unité de temps à travers chaque portion de la paroi est nul.

AÉRONAUTIQUE. — *Étude théorique du vol ramé.* Note [1] de M. **A. Alayrac**, présentée par M. G. Kœnigs.

Dans deux Communications antérieures [2] j'ai indiqué une méthode pour l'étude du mouvement d'un planeur dans une atmosphère agitée, et j'en ai déduit les conditions auxquelles doivent satisfaire les éléments de la structure du vent pour que la sustentation du planeur sans moteur soit possible dans une telle atmosphère. La même méthode permet de montrer la possibilité de la sustentation d'un planeur en atmosphère calme par le déplace-

---

(1) Séance du 3 mai 1926.

(2) *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 260 et 493.

ment, l'un par rapport à l'autre, des organes de l'appareil et peut fournir une explication très simple du vol ramé par une simple translation des ailes. Cette hypothèse a été envisagée déjà en 1910, dans une étude de M. Étévé (¹). Supposons un planeur composé d'un corps rigide invariable et d'une surface portante de masse négligeable par rapport à la masse totale, susceptible de se déplacer par rapport à l'ensemble, et animons cette surface d'un mouvement de translation. Si l'on cherche la trajectoire d'un point de l'aile par rapport aux axes fixes, cette trajectoire sera la même que la trajectoire relative du centre de gravité d'un planeur rigide dans une atmosphère animée du mouvement de l'aile par rapport au centre de gravité.

Le problème est donc identique à celui que j'ai traité. La solution en paraît plus facile, parce que le mouvement de l'aile est à la disposition du pilote. Mais le mouvement doit être tel que la trajectoire d'un point de l'aile soit une courbe fermée, si l'on veut réaliser un mouvement permanent, ou tout au moins, soit comprise constamment à l'intérieur d'un cycle fermé.

Pour obtenir quelques précisions quantitatives, j'ai considéré tout d'abord une translation rectiligne alternative inclinée sur la verticale de l'angle φ. Le point de l'aile part du point O avec une vitesse initiale W_0 et une accélération constante γ, de sens contraire à la vitesse initiale. Il revient en O au bout du temps $\frac{W_0}{\gamma}$ avec une vitesse égale à W_0 et de sens contraire. A ce moment l'accélération change brusquement de signe et devient $-\gamma_2$.

Le mouvement continue, l'accélération changeant de signe à chaque passage au point initial.

Dans chaque demi-période, il existe un mouvement de régime rectiligne à vitesse constante, incliné sur l'horizontale d'un angle λ égal à l'angle de la résultante de g et de γ avec la verticale. Il y aura montée pendant la première demi-période si $\lambda_1 > \beta_1 \left(\tang \beta_1 = \frac{Rx}{Rz}\right)$, la pente de montée étant $\lambda_1 - \beta_1$, et descente de pente $\lambda_2 + \beta_2$ pendant la deuxième demi-période.

La condition de la sustentation sera

$$\frac{1}{\sqrt{R_1}} \frac{\gamma_1 \sin(\varphi + \beta_1) - g \sin\beta_1}{\gamma_1 \sqrt[4]{(g^2 + \gamma_1^2 - 2g\gamma_1 \cos\varphi)^3}} \geqq \frac{1}{\sqrt{R_2}} \frac{\gamma_2 \sin(\varphi + \beta_2) + g \sin\beta_2}{\gamma_2 \sqrt[4]{(g^2 + \gamma_2^2 + 2g\gamma_2 \cos\varphi)^3}},$$

(¹) Capitaine Étévé, *Le secret du vol des oiseaux* (*Technique aéronautique*, 1, 1910, p. 241).

où R_1 et R_2 sont les rayons vecteurs de la polaire du planeur pour β_1 et β_2.

Cette méthode suppose l'établissement du régime rectiligne. Elle exige une manœuvre au moment du changement d'accélération pour rétablir les conditions initiales nécessaires, manœuvre qui occasionnera une descente supplémentaire dont il faut tenir compte.

Une solution plus complète consiste à déterminer un mouvement continu de l'aile donnant une trajectoire continue périodique.

Soient u et v les projections de la vitesse V, Γ_x et Γ_y les projections de l'accélération de l'aile au temps t, les équations du mouvement sont, si l'on admet que l'angle d'attaque est maintenu constant,

$$\Gamma_x = \frac{du}{dt} + \left(\frac{R_x}{m} u + \frac{R_z}{m} v\right) V,$$

$$\Gamma_y = \frac{dv}{dt} + \left(\frac{R_x}{m} v - \frac{R_z}{m} u\right) V + g,$$

Γ_x et Γ_y, composantes de l'accélération de l'aile, correspondront à une trajectoire fermée, si elles peuvent être représentées par des fonctions périodiques de $\alpha = \lambda t$, telles que

$$\int_0^{2\pi} \Gamma_x \, d\alpha = 0 \quad \text{et} \quad \int_0^{2\pi} \Gamma_y \, d\alpha = 0,$$

les fonctions u et v devront donc être des fonctions périodiques de λt, telles que

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} u V \, d\alpha = \frac{g R_z}{R^2} \quad \text{et} \quad \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} v V \, d\alpha = -\frac{g R_x}{R^2}.$$

Toute solution de ces équations telle que

$$\int_0^{2\pi} u \, d\alpha > 0 \quad \text{et} \quad \int_0^{2\pi} v \, d\alpha \geqq 0$$

donne une solution continue du vol ramé. J'ai calculé une application à la trajectoire imposée définie par $v = v_0 - a \sin \lambda t$, $V = V_0 + a \sin \lambda t$, en développant $u = \sqrt{V^2 - v^2}$. Le calcul montre qu'avec une vitesse moyenne V_0 voisine de $V_1 \sqrt{\cos \beta}$, V_1 étant la vitesse de descente planée, le mouvement peut être ascendant, et que la trajectoire relative de l'aile est très voisine d'une ellipse.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur le calcul de l'avance du périhélie de Mercure sous l'action des autres planètes.* Note de M. JEAN CHAZY, présentée par M. Brillouin.

Le problème de la détermination de l'avance du périhélie de Mercure par rapport à la théorie newtonienne des grosses planètes se décompose naturellement en deux parties : d'une part le calcul des actions séculaires de chacune des autres planètes, actions qui sont toutes des avances, en fonction des masses de ces planètes et des différents éléments et constantes du système solaire; d'autre part l'interprétation de la multitude des observations et le choix de l'avance totale *observée*. Dans le calcul des avances théoriques entrent ainsi les valeurs des masses et d'autres quantités observées, mais à un certain degré d'approximation les modifications apportées à ces quantités deviennent indifférentes pratiquement; et ce degré est atteint, sauf peut-être pour les valeurs des masses, que l'on corrige, puisqu'il s'agit du premier ordre, par de simples règles de trois.

Il importe de remarquer que cette première partie du problème est résolue actuellement d'une manière satisfaisante : les calculs de Le Verrier et de Newcomb, à partir du développement de la fonction perturbatrice, et le calcul d'Eric Doolittle, fondé sur la méthode de Gauss, conduisent à des résultats pratiquement identiques. Un malentendu, que je voudrais dissiper, s'est toutefois introduit dans la question, parce que *Newcomb ne compte pas la longitude du périhélie selon la définition classique : il compte* [1] *cette longitude dans le plan du mouvement osculateur, c'est-à-dire par intégration de la vitesse angulaire relative du périhélie dans ce plan*, et il réduit ainsi l'équation classique en $\frac{d\varpi}{dt}$ au premier terme, sans ajouter le terme $2\sin^2\frac{i}{2}\frac{d\Omega}{dt}$.

Le Verrier a calculé [2] deux fois l'avance séculaire du périhélie de Mercure et a obtenu successivement, sous l'action de Vénus, la Terre,

---

[1] *Astronomical Papers prepared for the use of the American Ephemeris and Nautical Almanac*, 5, p. 329 et 335; *The elements of the four inner Planets and the fundamental Constants of Astronomy*, Washington, 1895, p. 184. Cf. CHAZY, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 1054.

[2] *Annales de l'Observatoire de Paris*, 5, 1859, p. 21 et 99.

Mars, Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune, les avances respectives

281″; 83″; 3″; 152″; 8″;
280″,64; 83″,61; 2″,55; 152″,59; 7″,24; 0″,14; 0″,06.

Le Verrier juge qu'il y a identité entre les deux résultats, bien que dans le second calcul il n'ait rien emprunté au premier : avec les valeurs des masses (¹) introduites par Newcomb dans ses Tables, les avances du second calcul deviennent

276″,41; 90″,09; 2″,47; 152″,98; 7″,26; 0″,15; 0″,04,

et l'avance totale 529″,40.

Hill a calculé (²) aussi, par la méthode de Gauss, les perturbations séculaires des éléments de Mercure sous l'action de Vénus, et a obtenu pour avance du périhélie, avec la masse définitive de Newcomb, 276″,2770.

Si dans les perturbations obtenues (³) par Newcomb à partir du premier terme de l'équation en $\frac{d\varpi}{dt}$ et à l'époque 1850, on introduit les masses définitives, ces perturbations deviennent

277″,74; 90″,77; 2″,49; 154″,08; 7″,31; 0″,14; 0″,04,

et le terme $2\sin^2\frac{i}{2}\frac{d\Omega}{dt}$ donne de même les perturbations séculaires

—1″,45; —0″,74; —0″,01; —1″,10; —0″,05,

soit — 3″,35 au total : d'où les avances de la longitude du périhélie, selon la définition classique

276″,29; 90″,03; 2″,48; 152″,98; 7″,26; 0″,14; 0″,04,

et l'avance totale 529″,22.

Enfin, en introduisant dans le calcul (⁴) de Doolittle les masses défini-

(¹) Ce sont les valeurs qui figurent dans la *Connaissance des Temps*.

(²) *Astronomical Papers*, 1, 1882, p. 342.

(³) *Astronomical Papers*, 5, 1886, p. 375.

(⁴) *Transactions of the American philosophical Society*, 22, new series, 1912, Part 2, p. 179. Les corrections déduites de la quantité $2\sin^2\frac{i}{2}\frac{d\Omega}{dt}$ correspondent exactement aux écarts que Doolittle a constatés entre ses résultats et ceux de Newcomb.

tives de Newcomb, on obtient les avances partielles

276″,2779; 90″,0421; 2″,4720; 152″,9802; 7″,2602; 0″,1369; 0″,0424,

et l'avance totale 529″,2117.

L'accord des différents calculs est remarquable : l'écart est de l'ordre du centième de seconde d'arc en un siècle entre Newcomb et Doolittle, voisin de deux dixièmes de seconde entre eux et Le Verrier.

La valeur 529″,21 est un peu inférieure aux valeurs 530″,46 et 529″,7065, calculées respectivement avec le second système (¹) de masses provisoires de Newcomb et avec les masses de Doolittle. Par soustraction de la valeur 572″,70, qui correspond au nombre $e\delta\varpi = 118'',24$, tiré par Newcomb des observations, et qui, on l'a remarqué souvent, présente une grande incertitude, la valeur 529″,21 donne comme avance séculaire du périhélie de Mercure par rapport à la théorie newtonienne des grosses planètes le nombre 43″,49.

ÉLECTRODYNAMIQUE. — *Sur des expressions invariantes se rencontrant en électrodynamique dans les systèmes en mouvement.* Note de M. **Henri Malet**, présentée par M. d'Ocagne.

On sait que les équations de Maxwell sont transformées par le groupe de Lorentz en équations de même forme, à la condition d'admettre les relations suivantes entre les valeurs des champs électrique E(X, Y, Z) et magnétique H(L, M, N) observées dans un premier système et les valeurs E′ et H′ des champs correspondants observées dans un système en mouvement relatif uniforme de vitesse v par rapport au premier :

$$E'\left\{\begin{aligned} X' &= X,\\ Y' &= \frac{1}{\lambda}\left(Y - \frac{v}{c}N\right),\\ Z' &= \frac{1}{\lambda}\left(Z + \frac{v}{c}M\right),\end{aligned}\right. \qquad H'\left\{\begin{aligned} L' &= L,\\ M' &= \frac{1}{\lambda}\left(M + \frac{v}{c}Z\right),\\ N' &= \frac{1}{\lambda}\left(N - \frac{v}{c}Y\right),\end{aligned}\right.$$

où λ représente $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$.

Il faut d'abord remarquer que ces relations se déduisent directement des

(¹) *The elements of the four inner Planets...*, p. 107.

lois classiques de Laplace et d'Ampère prises comme première approximation, si on leur ajoute le postulat de relativité qui introduit le facteur $\frac{1}{\lambda}$. Elles seraient donc *nécessaires* dans toute théorie relativiste et non dans la seule théorie de Lorentz-Einstein.

Cela posé, élevant au carré les expressions donnant Y′ et N′ et les ajoutant et retranchant, on obtient :

$$Y'^2 - N'^2 = Y^2 - N^2,$$

$$\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)(Y'^2 + N'^2) = \left(1 + \frac{v^2}{c^2}\right)(Y^2 + N^2) - 4\frac{v}{c}YN.$$

Partant des expressions donnant en sens inverse Y et N en fonction de Y′ et N′ on retrouverait la première relation, et la seconde serait remplacée par une relation analogue qui, combinée avec elle, conduit à :

$$Y'^2 + N'^2 + 2\frac{v}{c}N'Y' = Y^2 + N^2 - 2\frac{v}{c}YN.$$

On obtiendrait de même :

$$Z'^2 - M'^2 = Z^2 - M^2,$$

$$Z'^2 + M'^2 - 2\frac{v}{c}M'Z' = Z^2 + M^2 + 2\frac{v}{c}MZ.$$

Tenant compte de $X = X'$, $L = L'$ on peut écrire :

(1)
$$E'^2 - H'^2 = E^2 - H^2,$$
$$E'^2 + H'^2 + 2\frac{v}{c}(N'Y' - M'Z') = E^2 + H^2 - 2\frac{v}{c}(NY - MZ).$$

Or, si W est la densité de l'énergie électromagnétique, on a

$$W = \frac{1}{8\pi}(E^2 + H^2);$$

de plus, on aperçoit dans les termes à parenthèses les composantes suivant v, dans l'un et l'autre système, du vecteur de Poynting

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{4\pi c}[E, H]$$

et la dernière relation peut s'écrire :

(2)
$$W - (v, \mathfrak{P}) = W' - (-v, \mathfrak{P}').$$

La relation (1) exprime la constance de l'élément différentiel de

l'intégrale d'Hamilton, les énergies électrique et magnétique étant considérées l'une comme potentielle, l'autre comme cinétique.

La relation (2) fait connaître une expression invariante qui contient l'énergie, mais on voit qu'il n'y est pas question d'une énergie intrinsèque, mais bien d'une énergie *mutuelle* relative à deux systèmes en mouvement. Cette circonstance s'accorde mal avec l'attribution à l'énergie d'un caractère objectif.

D'autre part, si l'on considère les relations données récemment par M. Ferrier [1] reliant E et sa fonction ampérienne A dans le cas d'un champ magnétique nul, on obtient de la même façon :

$$E'^2 + A'^2 = E^2 + A^2, \tag{1'}$$

$$E'^2 - A'^2 + 2\frac{v}{c}A'X' = E^2 - A^2 - 2\frac{v}{c}AX, \tag{2'}$$

relations qui, interprétées de la même façon que les précédentes, conduiraient à considérer l'énergie électromagnétique *totale* comme donnée par la formule

$$8\pi W = E^2 + H^2 - A^2,$$

l'énergie due à l'ampérien étant de même nature (potentielle ou cinétique) que l'énergie magnétique, en même temps qu'à faire intervenir un vecteur de Poynting généralisé :

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{4\pi c}\{[E, H] + AE\}.$$

MAGNÉTISME. — *Sur l'observation et la mesure des plus petits aimants isolés.* Note [2] de M. **Félix Ehrenhaft.**

Nous avons montré ailleurs qu'on peut observer et mesurer d'une façon exacte le mouvement de petites particules isolées d'un rayon moyen de 4.10^{-5} jusqu'à 5.10^{-6} cm, donc à l'extrême limite de la visibilité.

Nous nous servons de cette méthode pour observer une particule isolée de charge électrique e, du volume V, de densité σ (la masse $m = \sigma V$) et de susceptibilité magnétique k, sous l'influence de trois forces d'origine différente : la force gravifique mg, la force électrique eE dans un champ élec-

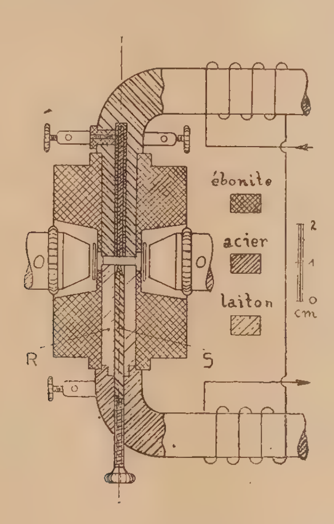
---

(1) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 963. Voir aussi *Revue générale d'Électricité*, 19, f. 17, 24 avril 1926, p. 649.

(2) Séance du 3 mars 1926.

trique homogène d'intensité E et la force magnétique $kVH\frac{\partial H}{\partial x}$ dans un champ magnétique d'intensité H variable selon le gradient $\frac{\partial H}{\partial x}$.

Nous orientons à cette fin le champ électrique et l'axe de symétrie du champ magnétique verticalement, dans la direction de la gravitation. Un



condensateur d'Ehrenhaft d'une construction un peu modifiée (voir la figure) rend cela possible.

La plaque supérieure est formée par la base d'un cylindre creux et circulaire en acier doux, d'un diamètre extérieur de 9^{mm} et d'un diamètre intérieur d'environ 2^{mm}. A l'intérieur de celui-ci se trouve un autre cylindre isolé de même matière (diamètre 1^{mm}). La plaque inférieure du condensateur est formée par la base circulaire d'un cylindre, qui se compose de plusieurs parties métalliques; la figure en présente une coupe verticale. Seul l'anneau R (cylindre creux) est en laiton. La pointe à visser S, terminée en cône à l'extrémité supérieure, est formée du même acier doux et possède les mêmes constantes magnétiques que les autres parties de l'appareil. Ces deux parties en acier sont les noyaux de deux solénoïdes. L'aimantation des cylindres produit deux pôles de sens inverse, situés sur l'axe central.

On éclaire les particules microscopiques ou submicroscopiques, qui se trouvent dans le condensateur, par un faisceau de lumière, qui vient de gauche, de droite ou des deux côtés, et qui est concentré par des objectifs de microscope (ouverture 0,3); on les observe par devant, c'est-à-dire perpendiculairement aux rayons éclairants au moyen d'un microscope de même ouverture.

On voit facilement que les expériences fondamentales de M. Faraday réussissent encore dans le domaine des dimensions submicroscopiques. Les

particules isolées des substances paramagnétiques (Fe, Ni, Pt, solution du chlorure de fer, etc.) se déplacent suivant le gradient de H; les particules diamagnétiques (Bi, Se, Te, etc.) se meuvent en sens inverse.

Dans une partie de l'axe central vertical la force magnétique est dirigée de bas en haut, donc en sens inverse de la gravitation. On peut augmenter la force magnétique jusqu'à ce que la particule reste suspendue; la force gravifique étant alors compensée par la force magnétique, nous avons la relation

$$mg = k\mathrm{V}\mathrm{H}\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial x} \qquad \text{ou bien} \qquad \frac{\sigma g}{k} = \mathrm{H}\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial x}.$$

Pour arriver au même résultat en employant les substances paramagnétiques, il suffit de tourner le condensateur de 180°.

Lorsque la somme des forces extérieures constantes $\Sigma\mathrm{P}$ ne s'annule pas, il résulte, comme on sait, pour la particule dans un milieu visqueux, un mouvement de vitesse uniforme $\mathrm{V} = \mathrm{B}\Sigma\mathrm{P}$, où B indique la mobilité de la particule.

Les expériences prouvent que, lorsque, comme dans le cas présent, $\Sigma\mathrm{P}$ varie d'un point à l'autre, on peut déterminer d'une façon exacte la vitesse v en fonction de x.

Nous avons alors l'équation suivante :

$$(1) \qquad e\mathrm{E} - \mathrm{V}\sigma g - \overline{k\mathrm{V}\mathrm{H}\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial x}} = \frac{\overline{v}_m}{\mathrm{B}},$$

où $\overline{v}_m$ indique la vitesse moyenne de la particule dans un domaine restreint, sous l'influence de la force gravifique, électrique et magnétique.

Si la particule n'est soumise qu'aux forces électrique et gravifique ou à la gravitation seule, nous avons les relations bien connues :

$$(2) \qquad e\mathrm{E} - \mathrm{V}g\sigma = \frac{v_e}{\mathrm{B}},$$

$$(3) \qquad \mathrm{V}\sigma g = \frac{v}{\mathrm{B}};$$

v_e est la vitesse uniforme d'ascension ou de chute dans un champ électrique; v la vitesse uniforme de chute dans un champ gravifique.

Il existe, outre ces trois équations, une relation pour la détermination de B. Si le petit aimant est par exemple une sphère de rayon a, on a pour B, comme on sait,

$$(4) \qquad \mathrm{B} = \frac{1}{\sigma\pi\eta^a}\left\{1 + \frac{l}{a}\left(\mathrm{A} + \mathrm{D}e^{-\mathrm{C}\frac{a}{l}}\right)\right\},$$

où η représente le coefficient de viscosité dans le gaz, l le libre trajet moyen des molécules.

Sur une sphère microscopique ou submicroscopique, qui a été soumise aux mesures d'après les formules (1), (2), (3), on peut en plus déterminer A, C, D d'une façon empirique.

On peut donc, dans les équations (1), (2), (3) et (4), déterminer expérimentalement les grandeurs B, $\bar{v}_m$, v_e, v et E, H, $\frac{\partial H}{\partial z}$; les autres termes, à savoir : a, σ, k, e, sont tirés de ces équations.

Cette recherche, que j'ai entreprise en collaboration avec M. E.-O. Wasser, permet de déterminer le moment magnétique des aimants isolés jusqu'au rayon de 5.10^{-6} cm. On mesure facilement des aimants pour lesquels $kV = 10^{-18}$. Cette méthode permet en outre de fixer l'intensité d'un champ magnétique dans un domaine restreint (1.10^{-2} cm); elle fournit des relations entre la susceptibilité et la densité de ces particules isolées de substances différentes. Elle contribuera aussi à éclairer le problème des électrons, des subélectrons, de la densité et des propriétés magnétiques de petites particules colloïdales.

SPECTROSCOPIE. — *Une technique nouvelle de l'emploi des réseaux appliquée à l'étude de l'ultraviolet de Millikan.* Note de M. **Jean Thibaud**, présentée par M. de Broglie.

Des difficultés multiples apparaissent dans la spectrographie des ondes les plus courtes de l'ultraviolet, celles qui forment le passage vers le domaine des rayons X. En Amérique, Millikan et ses collaborateurs ont réussi, après plusieurs années d'efforts, à pousser l'investigation dans l'ultraviolet extrême, jusqu'à 144 angströms, au moyen de réseaux de 500 à 1100 traits par millimètre. Dans une Note précédente [1], j'ai indiqué comment l'emploi d'un réseau sous incidence rasante augmentait le pouvoir dispersif de cet instrument pour les petites longueurs d'onde et permettait d'obtenir des spectres de diffraction de rayons X avec un réseau sur verre à 200 traits seulement par millimètre. J'ai pensé pouvoir appliquer la même technique à l'étude d'autres domaines de l'optique [2], et particulièrement à celui de l'ultraviolet de Millikan.

---

(1) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 55.
(2) *Revue d'Optique*, 5, fasc. 3, 1926, p. 98.

Un spectrographe à vide fut construit pour ces recherches : une pompe moléculaire permettait d'entretenir dans celui-ci, pendant la décharge, un bon vide de Röntgen. Le réseau, identique à celui que j'utilisais pour les spectres de rayons X, était un réseau plan sur verre de 200 traits. La source est une étincelle de Millikan produite par la décharge d'une batterie de tubes Mosciki (capacité 0,02 μF), alimentée par un transformateur à haute tension. La plaque photographique, au cours de ces essais préliminaires, était placée en général à 98^{mm} seulement du réseau (le réseau utilisé par Millikan avait 835^{mm} de distance focale) et les durées de pose variaient de 10 à 15 minutes.

J'ai obtenu avec cet appareil, dès le début des essais, les spectres de l'ultraviolet extrême de Millikan, jusqu'à un peu moins de 200 Å, limite actuellement imposée par les raies de diffraction dues aux fentes collimatrices de l'appareil et qui apparaissent au voisinage de la tache de réflexion. On enregistre sur la même plaque la totalité du spectre depuis le domaine visible jusqu'à celui de Millikan, ce qui est précieux pour l'étalonnage des raies nouvelles. Les spectres d'émission photographiés jusqu'ici sont ceux de quelques métaux : aluminium, magnésium, fer, cuivre, platine. L'aspect de l'étincelle condensée dans le vide varie suivant les éléments : elle donne toujours une lumière blanche mais s'accompagne dans le cas du platine et du fer d'une intense projection de matière, ce qui ne s'est pas présenté pour les autres métaux étudiés.

Le spectre photographié dans le cas du cuivre et plus particulièrement étudié, s'étend jusqu'à 210 Å (ce qui correspond à des électrons de 60 volts). Il a été étalonné au moyen des premiers et seconds ordres des raies de grande sensibilité de cet élément 3274-3248 Å et montre nettement les groupes extrêmes découverts en 1924 par Millikan dans ce spectre : 211, 255, 282, 325, 360, 453, 505, 680-715 Å, etc., puis les raies de l'ultraviolet avancé étudiées par Handke, L. et E. Bloch, Mac Lennan, enfin le spectre ultraviolet ordinaire [1].

Les raies extrêmes obtenues pour le fer et le platine se placent vers 350 Å.

Des essais sont actuellement en cours pour pousser l'exploration par le même procédé vers les rayons X de grandes longueurs d'onde.

---

[1] En employant, dans le spectrographe à vide, un réseau de Rowland (570 traits environ) la dispersion est accrue : on voit apparaître en dessous de 200 Å les termes de haute fréquence de la série M du cuivre.

Comme je l'indiquais dans une autre publication [1], la méthode du réseau sous incidence tangentielle apparaît d'un emploi très général en spectrographie : elle m'a permis de retrouver les spectres de rayons X et les spectres de Millikan avec un réseau ordinaire à 200 traits. Elle doit également fournir le dispositif spectrographique encore recherché, afin d'assurer la liaison avec les rayons X, dans le domaine 10 à 150 Å.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Complexité des phénomènes de trempe de certains alliages.* Note [2] de MM. **A. Portevin** et **P. Chevenard**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Le mécanisme des phénomènes de trempe des alliages a été maintes fois assimilé à celui des aciers, et l'on s'est efforcé d'établir une corrélation permettant d'en faire une présentation d'ensemble unique. A plusieurs reprises, nous avons déjà fait ressortir des divergences qui vont à l'encontre de cet exposé séduisant, et l'on trouvera à cet égard nos conceptions communes résumées dans un Mémoire présenté par l'un de nous au Congrès scientifique de Liége, en 1922 [3]. En particulier, on peut distinguer deux cas généraux :

Premier cas. — On a une interprétation satisfaisante des phénomènes en ne considérant que deux états distincts : état stable à chaud γ et état stable à froid α. Tout traitement qui affine la structure de l'état α fait croître la dureté de l'alliage. Comme exemples industriels, on peut citer la troostite des aciers et les alliages légers trempants Al-Mg^2Si et Al-Al^2Cu, dont nous avons fait l'étude dilatométrique [4].

Deuxième cas. — Il y a, en outre, intervention d'un troisième état intermédiaire tel que l'état martensitique des aciers; c'est alors l'état trempé que nous avons assimilé à un état labile λ [5]. En première approximation, nous avons rattaché à ce cas la trempe des bronzes d'aluminium [3] Toute-

---

(1) *Loc. cit.*

(2) Séance du 3 mai 1926.

(3) A. Portevin, *Rev. univ. Mines*, 6e série, 15, 1922, p. 225 à 352.

(4) A. Portevin et P. Chevenard, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 296. Les conclusions générales de l'étude non encore publiée des alliages Al-Al^2Cu ont été données dans le Mémoire précédent (2).

(5) A. Portevin et P. Chevenard, *Rev. de Mét.*, 18, 1921, p. 425.

fois il manquait, à l'appui de cette hypothèse, la constatation d'une transformation $\lambda \rightarrow \gamma$, fait qui eût achevé de prouver l'existence de l'équilibre labile $\gamma \rightleftharpoons \lambda$.

L'étude dilatométrique des phénomènes de trempe, que nous poursuivons, a confirmé, pour certains alliages, l'existence de ces états trempés labiles mais, cette fois, avec réversibilité des phénomènes qui deviennent fort complexes. Nous citerons un bronze d'aluminium à 12 pour 100 Al, dont la

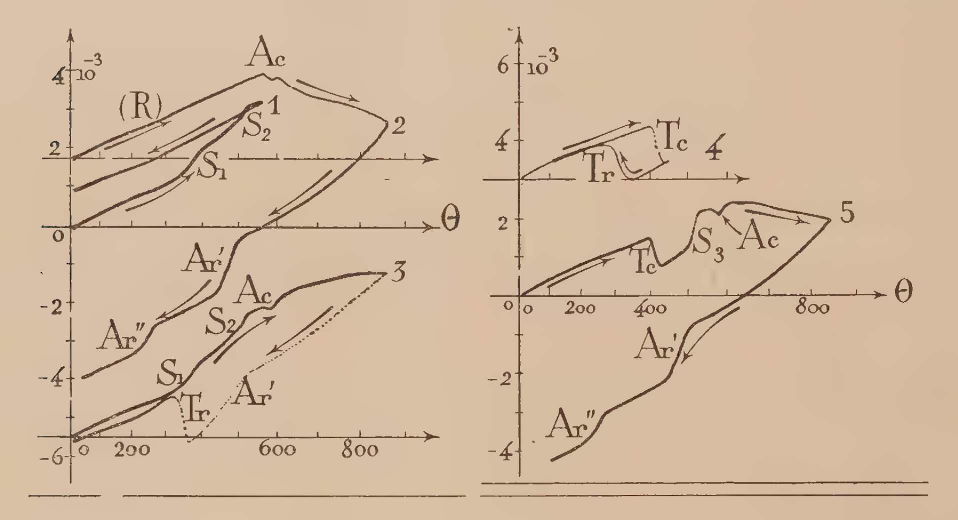


figure ci-dessus reproduit une série de cycles dilatométriques. Ces courbes ont été tracées par un dilatomètre à enregistrement mécanique établi par l'un de nous au laboratoire des Aciéries d'Imphy [1]. Les nombreuses anomalies peuvent être interprétées de la façon suivante :

A*c* est la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'état stable à froid en l'état stable à chaud. A*r'* et A*r''* sont les deux étapes de la transformation inverse au refroidissement $\gamma \rightarrow \alpha$, réaction incomplète donnant lieu aux singularités de revenu S_1 et S_2 à la chauffe suivante [2].

T*r* marque l'apparition, au refroidissement plus rapide, d'un troisième état labile nouveau λ ; cette transformation $\gamma \rightarrow \lambda$ est accompagnée d'une forte expansion. T*c*, notée à la chauffe qui suit, est la transformation inverse $\lambda \leftarrow \gamma$ avec forte contraction ; ce phénomène est suivi en S_3 du retour à l'état stable à froid $\gamma \rightarrow \alpha$, puis de la transformation A*c* : $\alpha \rightarrow \gamma$.

---

(1) P. Chevenard, *Rev. de Mét.*, **23**, 1926, p. 92.

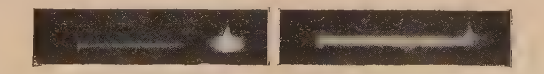
(2) (R) est l'anomalie des solutions solides (Cu-Al) découverte par l'un de nous (P. Chevenard, *Comptes rendus*, **180**, 1925, p. 1927).

Tout en présentant une certaine analogie avec les transformations des aciers, les phénomènes sont distincts par leur succession et par la réversibilité de la transformation $\gamma \rightleftharpoons \lambda$. D'ailleurs, dans les aciers mêmes, il y a des modalités différentes à l'échauffement des aciers trempés, suivant les cas. Cette existence d'un état labile avec transformation correspondante réversible complique singulièrement l'interprétation des résultats des études physico-thermiques.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la capacité du circuit de décharge sur la décomposition du gaz carbonique par l'étincelle sous pression réduite.* Note de MM. **Pierre Jolibois**, **Henri Lefebvre** et **Pierre Montagne**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Dans une précédente Note, nous avons montré, en étudiant la décomposition produite par une étincelle électrique dans le gaz carbonique sous pression réduite, que l'on pouvait atteindre un taux de dissociation de 90 pour 100.

Nous avons étendu ces résultats, en faisant varier la capacité du circuit de décharge. Si dans un tube primitivement rempli de gaz carbonique sous la pression de $3^{mm},4$, on fait passer une série de décharges, jusqu'à



l'obtention d'une limite de dissociation, on constate que cette dernière croît avec la capacité du condensateur employé. Cette limite, qui sans condensateur, pour un courant redressé de 0,35 milliampère d'intensité efficace, est de l'ordre de 25 pour 100, croît légèrement avec la capacité jusqu'à une capacité déterminée C_0. Au delà, la loi change et la dissociation augmente avec rapidité d'abord, puis de nouveau lentement, dès qu'une capacité C_1 est atteinte. En même temps l'aspect de l'étincelle change : au-dessous de la capacité C_0, le phénomène se présente sous la forme classique de la décharge du tube de Geissler avec les lueurs et les espaces obscurs habituellement signalés; pour des capacités supérieures à C_1, l'étincelle affecte la forme d'un trait de feu qui remplit d'autant plus le volume du tube que l'énergie mise en jeu est plus considérable (voir figure).

Avec des capacités intermédiaires entre C_0 et C_1 les deux phénomènes

sont superposés et les étincelles isolées se succèdent, tantôt à un régime tantôt à l'autre, la fréquence de régime à trait de feu allant en augmentant lorsque la capacité se rapproche de C_1. Les valeurs des capacités C_0 et C_1 dépendent du tube employé. Les résultats du tableau ci-dessous sont obtenus avec un tube à électrodes centrées dans lequel l'étincelle occupe la longueur du tube.

Tube de $111^{cm^3},4$; distance d'éclatement 22^{cm}; électrodes en platine; disque — et pointe +.

Capacité en microfarads.	Nombre d'étincelles.	Puissance totale en joules.	Dissociation.	Tension moyenne (volts).
$1,1.10^{-3}$	20000	1300	0,27	2500
$1,15.10^{-2}$	5000	350	0,52	2500
5.10^{-2}	1000	150	0,83	3000
$5,2.10^{-1}$	50	130	0,90	3200
2,26	20	290	0,90	3500
10,8	6	290	0,94	3075

Au contraire, dans un tube pour lequel les électrodes étaient des fils fins de platine perpendiculaires à l'axe de tube, l'étincelle occupant environ la moitié de la longueur du tube, l'intervalle C_0C_1 était compris entre 1,26 et 2,29 microfarads.

D'une manière générale, on peut conclure de cette étude que la décomposition du gaz carbonique par l'étincelle sous pression réduite est fortement influencée par la capacité du circuit de décharge et que pour un tube donné, elle ne correspond à un degré de dissociation élevé que si la capacité du condensateur donnant naissance à l'étincelle est forte.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactions magnétochimiques des hydroxydes en présence de l'eau oxygénée.* Note de Mlle **Suzanne Veil**, présentée par M. G. Urbain.

Nous avons étudié, dans de précédentes recherches [1], la décomposition de l'eau oxygénée en présence de certains hydroxydes en suspension : hydroxyde nickeleux, hydroxyde ferrique et hydroxyde de chrome. Ces hydroxydes, qui ne subissent dans le processus aucune variation de leur degré d'oxydation, accusent cependant des phénomènes magnétiques, consécutifs au dégagement d'oxygène, produit d'autre part.

---

(1) Suzanne Veil, *Comptes rendus*, **180**, 1925, p. 933; **182**, 1926, p. 1028.

Avec l'hydroxyde cobalteux et l'hydroxyde cuivrique, l'aspect chimique de la réaction est plus compliqué, car la phase solide ne conserve pas un degré d'oxydation invariable. Dans le présent travail, nous nous sommes proposé d'examiner les phénomènes magnétiques qu'elle manifeste encore dans ces conditions.

Hydrate cobalteux. — L'hydroxyde était précipité par la soude d'une solution de sel de cobalt, puis lavé. Aussitôt en suspension dans l'eau oxygénée, sa couleur vire du rose au brun foncé, et il passe à l'état d'hydrate de sesquioxyde, tandis que la décomposition de l'eau oxygénée se poursuit.

Dans les conditions de l'expérience, on constate un abaissement progressif des propriétés magnétiques de la phase solide. Le coefficient d'aimantation de l'anhydride calciné correspondant croît légèrement à partir de sa valeur initiale, et finalement cet anhydride reste plus magnétique que la phase solide dont il dérive.

TABLEAU I.

Réaction magnétochimique eau oxygénée–hydroxyde cobalteux.

Séjour dans H^2O^2, en jours.	Coefficients d'aimantation, en valeur relative, rapportés au cobalt.	
	Phase solide.	Anhydride.
0	4,31	1
1	2,19	1,16
2	1,04	1,19
3	1,02	1,21
4	0,66	1,19
5	0,65	1,20
6	0,64	1,23
7	0,77	1,32
8	0,80	1,35
9	0,78	1,39
10	0,55	1,24
11	0,94	1,55
12	0,72	1,39
13	0,88	1,49
14	0,66	1,39
15	0,88	1,42
16	0,59	1,39

Hydroxyde cuivrique. — Une étude qualitative analogue a été faite sur l'hydroxyde cuivrique qui, lui aussi, en suspension au sein de l'eau oxy-

génée, présente des phénomènes d'oxydation, ainsi que l'ont signalé les chimistes du courant du XIXe siècle.

Dans les conditions particulières de l'observation, on constate, au début de l'expérience, un abaissement net des propriétés magnétiques de la phase solide, consécutivement à son oxydation, qui se trahit par le changement de teinte, du bleu au brun foncé. Puis le coefficient d'aimantation augmente lentement pour diminuer ensuite, après un maximum peu accusé. Pour l'anhydride calciné correspondant, on relève les mêmes particularités, avec toutefois un certain retard. Les deux courbes figuratives semblent tendre vers des valeurs du même ordre.

Tableau II.

Réaction magnétochimique eau oxygénée-hydroxyde cuivrique.

Séjour dans H^2O^2 en jours.	Coefficients d'aimantation, en valeur relative, rapportés au cuivre.	
	Phase solide.	Anhydride
0	2,12	1
1	1,25	1,06
2	1,29	0,75
3	1,33	0,77
4	1,38	0,78
5	1,37	0,79
6	1,59	0,98
7	1,37	1,34
8	1,30	1,34
9	1,34	1,47
10	1,27	1,58
11	1,29	1,43
12	1,22	1,30
13	1,31	1,29
14	1,23	1,26
15	1,24	1,25
16	1,25	1,22

Ces études et les précédentes suggèrent que les réactions sont en réalité beaucoup plus complexes et beaucoup plus prolongées que ne le prévoit l'analyse pondérale. Telle est la conclusion de l'analyse magnétique qui, dans les cas présentement examinés, décèle et permet de suivre l'évolution des phases solides.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption sur grosses molécules en solution.* Note de M. **Marinesco**, présentée par M. Jean Perrin.

Einstein a montré (¹) qu'entre la viscosité η d'une suspension de fines particules solides sphériques et celle du liquide intergranulaire η_0 existe la relation

$$\eta = \eta_0\left(1 + 2,5\frac{v}{V}\right), \qquad (1)$$

v étant le volume réel des particules en suspension dans V^{cm^3}.

Bancelin (²) a vérifié cette relation avec des émulsions de gomme-gutte. Einstein lui-même l'a appliquée aux solutions aqueuses, et en tenant compte du coefficient de diffusion, il a donné pour N une valeur très satisfaisante. Il a remarqué aussi que le volume réel de 1^g de sucre solide ($0^{cm^3},610$) est plus petit que le volume de ce même gramme en solution ($0^{cm^3},980$) et que, par conséquent, un certain nombre de molécules d'eau doivent se trouver rigidement liées à une molécule de sucre.

J'ai appliqué la même relation aux solutions de rhodamine (B extra) de Höchst (p. m. 478,5) en employant comme solvants l'eau et divers monoalcools. Les résultats montrent que la molécule dissoute se trouve entourée d'une couche monomoléculaire dans laquelle le nombre des molécules du solvant adsorbées est fixe. On observe en outre que la polarité des molécules du solvant a un rôle très important en ce qui concerne l'adsorption et l'orientation du feuillet monomoléculaire, au point de vue électrique.

J'ai utilisé dans mes expériences un capillaire du type Ostwald de $0^{mm},3$ de diamètre et 140^{mm} de longueur dont le calibrage était contrôlé.

Un thermostat bien réglé me rendait maître du centième de degré.

Les solvants et les colorants utilisés ont été rigoureusement purifiés.

Je m'assurai, par des mesures de conductivité, de l'absence d'hydrolyse (même pour une concentration moléculaire de $2,2.10^{-5}$ il n'y a pas de dissociation complète). Dans l'eau, milieu favorable aux associations, j'ai trouvé la molécule normale (abaissement du point de congélation). Les concentrations des solutions étaient comprises entre 0,8 et 3 pour 100.

(¹) *Ann. der Physik*, **19**, 1906, p. 289-306; **34**, 1911, p. 591-592.

(²) *Comptes rendus*, **152**, 1911, p. 1882.

On trouve que V_E, le volume de la molécule-gramme d'après (1), varie linéairement en fonction du volume moléculaire ω du solvant, d'après l'expression

$$V_E = C\omega + V_S, \tag{2}$$

V_S étant le volume de la molécule-gramme à l'état solide (333^{cm^3}). C est voisin de 12 comme l'indique le tableau suivant :

Solvant.	Température.	V_E.	$V_E - V_S$.	ω.	$\frac{V_E - V_S}{\omega}$
Eau	7°	542	209	17,9	11,6
»	20	553	220	18	12,6
Alcool éthylique	»	1036	703	57,7	12,2
» propylique (1 p. 100)	»	1177	844	74,5	11,4
» » (2 p. 100)	»	1160	827	»	11,2
» isopropylique	»	1272	939	76	12,3
» »	50	1129	796	78	10,2
» butylique (1 p. 100)	20	1324	991	91	10,9
» » (0,8 p. 100)	»	1330	997	»	10,9
» isobutylique	»	1405	1072	92	11,6
» amylique	»	1593	1260	107	11,8
» »	50	1569	1236	111	11,1
» isoamylique	20	1547	1214	108	11,2
» *méthylique*	»	1010	677	40,3	**16,9**

Le calcul donne pour l'épaisseur de la périsphère $\Delta\rho = \rho_E - \rho_S$, des valeurs comprises entre 2,3 Å (méthylique-éthylique) et 3,5 Å (amylique), qui sont bien de l'ordre de grandeur des diamètres moléculaires de ces solvants. Aussi on trouve pour le rapport $\frac{C}{S} = \frac{12}{317.10^{-16}\,\text{cm}^2} = 3,8.10^{14}$ (S = surface de la molécule de rhodamine à l'état solide). Cette valeur concorde avec les résultats de différents auteurs (Langmuir, Donnan, Milner, Schmidt, Van der Grinten, etc.) qui ont trouvé pour diverses couches monomoléculaires, 2.10^{14} à 4.10^{14} molécules fixées par centimètre carré.

D'autres substances, comme l'éosine par exemple, pour laquelle C = 16, présentent la même variation de V_E. Mais si l'on opère en présence de certains ions, les molécules du solvant ne sont plus adsorbées. Ainsi pour la fluorescéine ($V_S = 255$) dans l'eau, dans la glycérine et dans des mélanges, on trouve $V_E = 500$, en présence de 3 pour 100 NaOH. En ce cas l'épaisseur de la couche doit être de l'ordre de grandeur correspondant aux ions. On trouve $\Delta\rho = 1,3$ Å.

D'après les raisonnements relatifs à la polarité des molécules des solvants (J. J. Thomson, Debye, V. Henri), celles dont le moment électrique est le plus grand, doivent être plus fortement adsorbées. Or dans un mélange d'alcool propylique (constante diélectrique 23) et d'eau (constante diélectrique 80), V_E de la rhodamine montre que c'est l'eau qui prédomine dans



la couche, même pour des concentrations de 50 pour 100 en alcool propylique, comme l'exprime le diagramme ci-dessus.

On trouve que V_E dans l'alcool méthylique présente un écart qu'on ne peut pas attribuer aux erreurs d'expérience. Mais ce solvant contient très peu de molécules simples (Ramsay, Shields, Eötvös, etc.) et les molécules adsorbées sont doubles. Dans l'eau et l'alcool éthylique les molécules sont aussi associées, mais la proportion des molécules simples est beaucoup plus grande et ces molécules simples sont adsorbées, en raison de leur énergie potentielle plus grande.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cémentation des alliages ferreux et cuivreux par le tungstène, le molybdène et le tantale.* Note de M. **J. Laissus**, présentée par M. Léon Guillet.

J'ai déjà montré ([1]) comment les alliages ferreux pouvaient être cémentés par le chrome et le tungstène. En me plaçant dans les mêmes conditions, j'ai étudié la cémentation de ces alliages par le molybdène et le tantale et la cémentation des alliages cuivreux par le tungstène, le molybdène et le tantale.

A. Alliages ferreux. — 1° *Cémentation par le molybdène.* — Le ferro-molybdène, finement pulvérisé, employé comme cément avait pour composition : C = 1,86 pour 100, Mo = 71,85 pour 100.

J'ai étudié l'influence du temps et de la température au moyen d'une série d'essais portant sur un acier ordinaire de cémentation (C = 0,15).

J'ai constaté micrographiquement, de l'intérieur vers l'extérieur, l'existence : 1° d'une zone de solution solide (disparition de la perlite); 2° d'une couche brillante externe, constituée par une solution solide et une combinaison (probablement la combinaison Fe^3Mo^2 du diagramme) dont l'épaisseur croît avec le temps et la température.

Il faut noter que ces deux zones ne sont pas nettement délimitées pour les cémentations faites aux températures de 800°, 900° et 1000°. Ces résultats sont résumés dans le tableau I.

J'ai également constaté que l'épaisseur de la zone cémentée est d'autant moins importante que la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter est plus élevée.

Les alliages ferreux, cémentés par le molybdène, sont susceptibles de prendre un beau poli.

2° *Cémentation par le tantale.* — Le ferro-tantale, finement pulvérisé, employé comme cément avait pour composition : C = 1,00 pour 100; Ta = 29,26 pour 100; Si = 1,96 pour 100.

J'ai étudié l'influence du temps et de la température au moyen d'une série d'essais portant sur un acier ordinaire de cémentation (C = 0,15).

J'ai constaté micrographiquement de l'intérieur vers l'extérieur l'existence : 1° d'une zone de solution solide (disparition de la perlite) dont

---

([1]) *Comptes rendus*, **180**, 1925, p. 240, et **182**, 1926, p. 465.

l'épaisseur décroît quand le temps et la température croissent; 2° d'une seconde zone de solution solide plus attaquable, renfermant dès la température de 1000° des plages d'eutectique, dont l'épaisseur croît avec le temps et la température. Ces résultats sont résumés dans le tableau II.

B. Alliages cuivreux. — J'ai cémenté par le tungstène, le molybdène et le tantale des échantillons de cuivre électrolytique et de laiton à 71 pour 100 de cuivre.

J'ai constaté micrographiquement des couches cémentées d'épaisseurs importantes, dont la structure est difficilement résolue.

Ces résultats sont résumés dans le Tableau III.

Tableau I.

Température de chauffage.	Temps de chauffage. 2h.30m. I.	2h.30m. II.	5h. I.	5h. II.	10h. I.	10h. II.
800°......	0,055	–	0,065	–	0,085	–
900......	0,060	–	0,070	–	0,090	–
1000......	0,065	–	0,075	–	0,100	–
1100......	0,070	0,045	0,100	0,050	0,110	0,060
1200......	0,150	0,050	0,200	0,090	0,220	0,100

I. Epaisseur en millimètres : solution solide.
II. Épaisseur en millimètres : couche externe.

Tableau II.

Température.	Temps de chauffage. 2h.30m. I.	2h.30m. II.	5h. I.	5h. II.	10h. I.	10h. II.
800°......	0,110	0,015	0,100	0,020	0,095	0,025
900......	0,080	0,025	0,055	0,035	0,035	0,045
1000......	0,075	0,030	0,045	0,050	0,015	0,055
1100......	0,060	0,035	0,040	0,065	»	0,100

I. Épaisseur en millimètres : solution solide interne.
II. Épaisseur en millimètres : solution solide externe.

TABLEAU III.

Température.	Temps.	Épaisseur en millimètres de la zone cémentée. C = 0,54 — W = 81,52. Cuivre.	Laiton.	C = 1,86 — Mo = 71,85. Cuivre.	Laiton.	C = 1,00 — Ta = 29,26. Cuivre.	Laiton.
°	h						
500...	5	0,25	0,50	0,30	0,55	0,30	0,45
600...	5	0,35	0,60	0,35	0,60	0,35	0,50
700...	5	0,45	0,70	0,40	0,70	0,40	0,55
800...	5	0,55	0,80	0,50	0,80	0,45	0,60
900...	5	0,60	0,85	0,60	0,95	0,50	0,70

Je continue ces recherches par des essais de corrosion et de dureté.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les iodomercurates de potassium qui cristallisent en solution acétonique.* Note [1] de Mlle **M. Pernot**, présentée par M. G. Urbain.

Le diagramme ci-contre résume les résultats que j'ai obtenus en étudiant le système iodure mercurique-iodure de potassium-acétone, par la méthode des solubilités à température constante.

La courbe des solutions saturées à 56° indique l'existence de sept phases cristallines différentes.

Les courbes de solubilité de l'iodure mercurique et de l'iodure de potassium, très étendues relativement aux autres, n'ont pas été représentées complètement; ce sont deux lignes faiblement incurvées, à concavités tournées l'une vers l'autre.

Les cinq autres branches de courbe correspondent à cinq iodomercurates cristallisés.

Il n'a pas été possible d'isoler les cristaux à cause de leur petitesse. Leurs compositions ont été déterminées par la méthode connue de Schreinemakers, en prenant des précautions particulières pour les prélèvements et en faisant des analyses très précises. On trouve ainsi que dans les solutions AB cristallise le sel

(I) $HgI^2, 2KI$;

[1] Séance du 19 avril 1926.

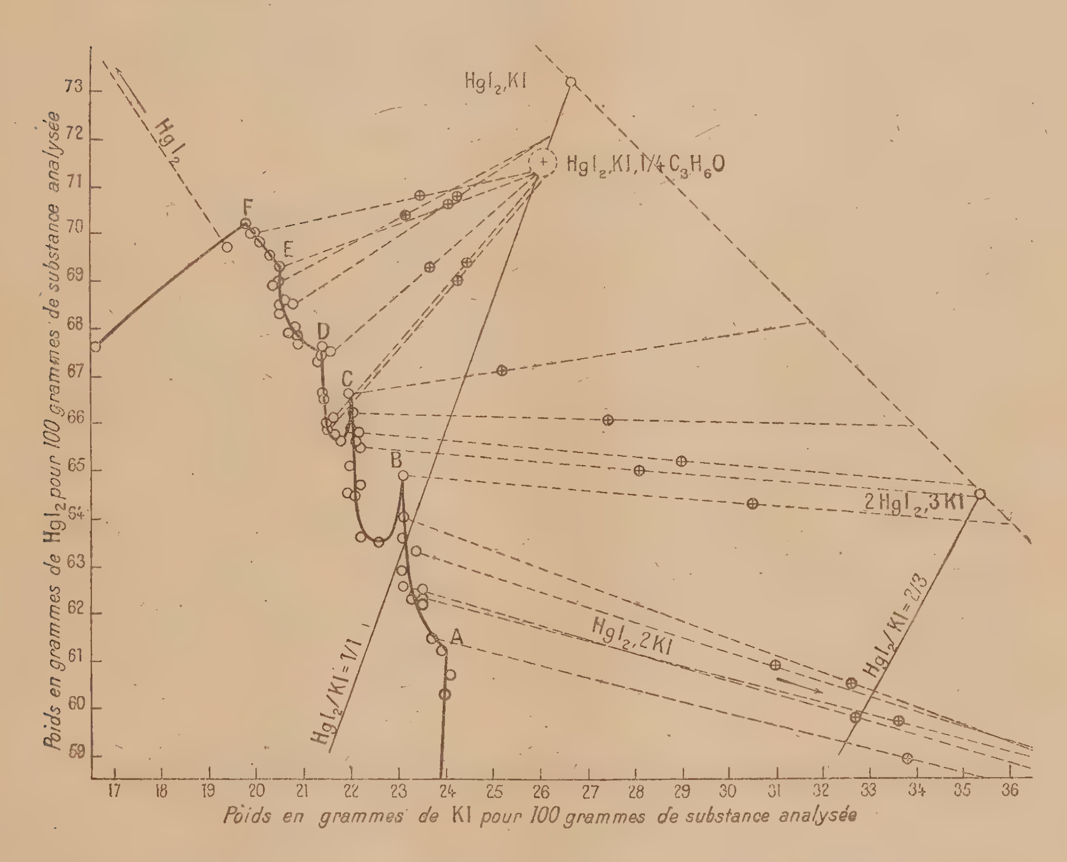
dans les solutions BC cristallise le sel

(II) $2HgI^2, 3KI$;

dans les solutions CD, DE, EF, cristallisent trois sels dont la composition est voisine de

(III), (IV), (V) $HgI^2, KI, 1/4 C^3H^6O$.

Il semble bien que ces trois sels soient isomères.



Le sel $HgI^2, 2KI$ est probablement identique au sel de même composition qui a été préparé en solution aqueuse (1).

Le sel $2HgI^2, 3KI$ n'a pas encore été préparé, à ma connaissance, mais Dawson (2) a été conduit à admettre sa présence dans les solutions aqueuses

(1) Boullay, *Ann. Ch. Ph.*, 2e série, 34, 1827, p. 343.

(2) Dawson, *J. Chem. Soc. Lond.*, 95, 1909, p. 870.

d'iodure mercurique et d'iodure de potassium, en interprétant les résultats d'expériences de partage et de déterminations cryoscopiques.

Les trois isomères HgI^2, KI, $\frac{1}{4}C^3H^6O$ peuvent être rapprochés du sel HgI^2, KI, H^2O (1). En effet, le rapport des teneurs en eau et en acétone de ces sels (voisin de $\frac{1}{4}$) est à peu près égal au rapport des volumes moléculaires de l'eau et de l'acétone liquides, $\frac{18}{73}$. L'acétone et l'eau se remplacent à volumes égaux (2).

Bien que les accroissements de solubilité de l'iodure mercurique dans l'acétone, déterminés par l'addition de petites quantités d'iodure de potassium, indiquent nettement l'existence en solution de complexes $m HgI^2$, nKI, dans lesquels le rapport $\frac{m}{n}$ est supérieur à 1 (3), aucun composé de ce type ne cristallise dans les solutions acétoniques à 56°.

Dans la région des sels doubles, l'équilibre entre les phases solide et liquide n'est atteint qu'au bout d'un temps très long lorsqu'on agite à température constante (56°) les composants iodure de potassium, iodure mercurique et acétone. En particulier, la dissolution de l'iodure de potassium dans les solutions saturées de sels doubles est excessivement lente. Pour obtenir des cristaux homogènes d'une seule espèce, il a été nécessaire de préparer d'abord des solutions homogènes à 56°, en employant un excès d'acétone, et d'évaporer lentement cet excès, jusqu'à commencement de cristallisation des iodomercurates. La cristallisation ne se produit, malgré une agitation continue et énergique, que dans les solutions assez fortement sursaturées; il se forme toujours en effet une assez grande quantité de cristaux, même si l'on cesse d'évaporer dès le début de la cristallisation.

La lenteur des réactions et l'existence d'isomères sont en rapport avec le caractère complexe des iodomercurates.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une méthode générale de préparation des nitrites. Application aux nitrites simples de cobalt et de nickel et à celui de la cobaltihexammine.* Note de M. **Clément Duval**, présentée par M. G. Urbain.

L'acide nitreux est un acide faible : ses sels sont hydrolysables. Cette circonstance rend difficile la préparation de la plupart des nitrites. Ceux

(1) Décrit par Pawlow, *J. Soc. Chim. russe*, **32**, 1900, p. 732.

(2) Des remarques analogues ont été faites à propos des chloromercurates cristallisés qui renferment de l'eau, de l'alcool éthylique ou de l'acétone (Tourneux, *Ann. Ch. Ph.*, **11**, 1919, p. 312).

(3) Tourneux et Mlle Pernot, *Comptes rendus*, **180**, 1925, p. 740.

qui font l'objet de cette Note peuvent s'obtenir ainsi : l'acétate correspondant au nitrite que l'on désire préparer est traité par un nitrite alcalin en présence d'acétate d'ammonium. L'excès d'eau favorisant l'hydrolyse doit être évité; il est nécessaire de soumettre ce liquide à un brassage énergique. Il est d'ailleurs avantageux d'opérer dans des solvants tels que l'alcool, l'acétone, l'ammoniaque. La méthode réussit mieux avec les nitrites complexes (en général peu solubles) qu'avec les nitrites simples. Ceux de zinc, de cadmium, de cuivre, de plomb et de manganèse s'obtiennent par cette voie. Le rendement dépasse 70 pour 100. Le nitrite de cobalt non décrit jusqu'ici a pu être isolé. C'est un sel jaune, peu soluble, à partir duquel on peut obtenir phase par phase le *cobaltinitrite de potassium*, bien connu en analyse :

	Trouvé pour 100.		Calculé pour $Co(NO^2)^2$.
Co	38,97	39,02	39,07
$2NO^2$	60,85	60,87	60,93

La réaction générale donne, dans le cas du nickel, transitoirement, un nitrite double $(NO^2)^2Ni + 4NO^2.NH^4$ déjà décrit qui abandonne le nitrite simple $(NO^2)^2Ni$ dans le vide, au bout de quelques heures.

A titre d'exemple la préparation du nitrite de cobaltihexammine qui n'avait pu être isolé jusqu'ici sera décrite.

20g d'acétate de cobaltihexammine [obtenu par la méthode de Klobb ([1])] sont dissous dans 250cm³ d'ammoniaque à 15 pour 100 avec 50g de nitrite de potassium et 40g d'acétate d'ammonium. Dans la solution jaune agitée préalablement et filtrée on fait barboter de l'air comprimé. Un mélange réfrigérant (— 6°) de glace et de sel marin assure le refroidissement. Au bout d'une heure on ajoute 50cm³ d'alcool qui précipite le nitrite lutéo. Ce corps est lavé à l'alcool, puis à l'éther.

Le cobalt a été dosé par électrolyse, l'ammoniaque par la méthode de Schlösing, l'acide nitreux sous forme de bioxyde d'azote.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $(NO^2)^3[Co(NH^3)^6]$.
Co	19,9	20
$6NH^3$	32,5	34,1
$3NO^2$	43,7	44,9

Ce nitrite est jaune brun, microcristallin, très soluble dans l'eau; la solution donne le précipité caractéristique du groupe lutéo avec le pyrophosphate de sodium.

L'hydrolyse le transforme en quelques jours en *cobaltinitrite d'hexam-*

([1]) Klobb, *Bull. Soc. ch.*, 3e série, 25, 1901, p. 1030.

mine, avec mise en liberté d'ammoniaque, conformément à la réaction

$$2[Co(NH^3)^6](No^2)^3 \rightarrow [Co(NO^2)^6][Co(NH^3)^6] + 6NH^3,$$

qui se vérifie quantitativement.

La même méthode m'a permis d'obtenir une quinzaine d'autres nitrites complexes, d'établir leur formule et d'étudier leurs réactions de passage :

Nitrites de cobalti-aquopentammine; nitropentammine; *cis* et *trans*, dinitrotétrammine; *trans*, dichlorotétrammine; *cis* et *trans* dibromo et diiodotétrammines; chloronitrotétrammine; diaquotétrammine, chloroaquotétrammine; sulfato, carbonato, oxalato-pentammines.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage du rubidium au moyen de l'acide silicotungstique; application de ce réactif à la recherche du rubidium dans les cendres de* Laminaria flexicaulis. Note de M. P. **Freundler** et de M[lle] **Y. Ménager**, présentée par M. A. Béhal.

Nous avons signalé l'an dernier (¹) que les cendres solubles dans l'eau des frondes de *Laminaria flexicaulis* (récolte de février 1924, îles Saint-Quay), renfermaient un métal alcalin présentant les caractères du rubidium : composition et solubilité du chloroplatinate, spectre présentant les raies bleues 4215,7 et 4202,0 à l'exclusion des raies 4593,4 et 4555,4 du cæsium.

L'extraction du sel de rubidium a été réalisée par macération (1 mois) des frondes partiellement desséchées (20-25 pour 100 d'eau) dans de l'alcool à 95°; dans ces conditions, la majeure partie du chlorure de potassium présent reste indissous, et le fractionnement ultérieur des chloroplatinates de Rb et K est grandement facilité. 300^g d'algues humides ont fourni environ 0^g,3 de chloroplatinate de Rb.

Ce procédé étant compliqué et ne permettant pas un dosage exact, nous avons tenté par diverses méthodes de doser le rubidium dans les cendres solubles dans l'eau.

Grandeau (²) d'une part, Bunsen et Kirchhoff (³) d'autre part, ont extrait le rubidium de divers sels (salins de betterave, etc.) en fractionnant systématiquement les chloroplatinates; mais les matières traitées étaient relativement riches, et l'application de

(¹) *Bulletin de l'Office des Pêches*, n° 41, 1925, p. 47.
(²) *Ann. Chim. Phys.*, 113, 1860, p. 337.
(³) *Ann. Chem.*, 67, p. 156.

cette méthode aux cendres de *L. flexicaulis* ne nous a fourni que des résultats nuls ou incertains. D'autre part, nous pouvons confirmer l'impossibilité, signalée par ces auteurs, de concentrer le chlorure de rubidium dans les eaux mères par cristallisation fractionnée, bien que ce sel soit beaucoup plus soluble que le chlorure de potassium

Sur le conseil de M. Copaux, nous avons alors essayé de doser le rubidium à l'état de silicotungstate. Ce composé, de formule $SiTu^{12}O^{42}Rb^{8}$ (à 100°), a été étudié par Godefroy [1].

Nous avons donc repris le dosage de Rb à l'état de silicotungstate, seul et en présence de K et Na. Nous avons déterminé la limite de concentration au-dessous de laquelle la précipitation est incomplète ou nulle, ainsi que l'influence de fortes quantités de KCl et NaCl sur cette précipitation; enfin nous avons établi un procédé de concentration du rubidium dans les cendres solubles au moyen du même réactif.

Voici les résultats obtenus au cours des divers essais qui ont été effectués avec du chlorure et de l'iodure de rubidium purs [2].

I. Le rubidium seul est précipité intégralement, à la concentration minima de $0^{g},4$ Rb pour 100^{cm^3} de solution, par addition à froid de $0^{mol},25$ d'acide silicotungstique (2 fois la quantité théorique); après 12 heures on filtre sur filtre taré, lave avec NaCl ($12^{g},5$ au litre), puis à l'alcool et l'on sèche à 105° à poids constant. L'erreur par défaut (0,6 pour 100) correspond exactement à la solubilité du complexe déterminée par Godefroy. La précipitation peut être faite en présence de NaCl; par contre, si la solution renferme plus de 1 pour 100 de KCl, on obtient, en présence d'une quantité suffisante d'acide silicotungstique, des surcharges qui peuvent atteindre 100 pour 100, et cela, bien que la solubilité du silicotungstate de potassium dans l'eau dépasse 30 pour 100 (Marignac). Il peut même arriver que ce sel commence à cristalliser avant la précipitation du rubidium, qui est très ralentie pour des teneurs inférieures à 0,3 pour 100. Nous avons vérifié que ce phénomène est dû au fait que la présence de KCl diminue dans de larges proportions la solubilité du silicotungstate de K. Or, lorsqu'on se borne à ajouter une solution concentrée d'acide silicotungstique à du chlorure de potassium, la réaction

$$SiTu^{12}O^{42}H^{8} + 4\,KCl = SiTu^{12}O^{42}H^{4}K^{4} + 4\,HCl$$

est des moins complètes.

II. Au contraire, lorsqu'on évapore plusieurs fois à sec au bain-marie une solution de chlorure de potassium avec un léger excès d'acide silicotungstique, l'acide chlorhydrique s'élimine et la réaction ci-dessus devient complète. Cette réaction se repro-

---

(1) *D. ch. G.*, 9, 1876, p. 1363.

(2) Nous nous sommes servis de RbCl et RbI purs Poulenc, et d'un RbI obtenu à partir d'alun provenant des produits préparés autrefois par M. E. Rengade.

duit d'ailleurs aussi pour NaCl et LiCl. Avec AmCl, la solubilité du silicotungstate étant beaucoup plus faible, on obtient directement une très forte proportion du sel $SiTu^{12}O^{42}H^4Am^4$ décrit par Marignac.

Dans ces conditions, le silicotungstate de rubidium, qui se comporte comme un colloïde, est insolubilisé au moins en grande partie. Il suffit alors de traiter le résidu par NaCl à 12g,5 au litre, à froid, pour dissoudre le silicotungstate de K, celui de rubidium restant indissous avec un peu de silice et d'acide ou d'anhydride silicotungstique. Ce résidu est ensuite dissous dans l'ammoniaque diluée, puis débarrassé par le procédé connu (nitrate mercureux) de l'acide silicotungstique, et enfin retransformé en chlorure. On retrouve ainsi qualitativement 1 partie de chlorure de rubidium dans un mélange de 100 parties de KCl + NaCl; à la concentration de 1:40 on peut le doser.

III. Enfin, l'application de la méthode précédente aux cendres solubles de *L. flexicaulis* (février 1926, îles Saint-Quay) a permis de réaliser une concentration suffisante pour pouvoir déceler d'une façon certaine dans 10g de cendres solubles le rubidium par la méthode spectrographique ([1]). En général, la quantité de rubidium dans ces cendres est trop faible pour permettre la précipitation directe en silicotungstate de rubidium.

IV. Nous avons préparé et analysé au cours de ce travail le *silicotungstate de lithium* non encore décrit, $SiTu^{12}O^{42}H^4Li^4$, qui cristallise avec 25mol d'eau. Il est extrêmement soluble dans l'eau et très soluble aussi dans NaCl dilué.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la recherche et sur le dosage du strontium par la méthode spectrographique dans la flamme de l'hydrogène.* Note de M. **Jean Meunier**, présentée par M. A. Desgrez.

La présence de petites quantités de strontium, accompagnant les composés du calcium, a fréquemment échappé aux analystes, en raison des difficultés et de l'insuffisance des procédés chimiques usuels. Il est indispensable, pour y parvenir aisément, de recourir aux méthodes spectrales et, de préférence, à la méthode spectrographique par entraînement de la matière dans la flamme de l'hydrogène, telle que je l'ai décrite et pratiquée depuis un certain nombre d'années ([2]). Elle offre sur les autres méthodes spectrales l'avantage d'être appliquée sur la substance en poudre et sans dissolution préalable. Sa sensibilité est de la sorte indéfinie,

---

([1]) Cette détermination a été faite par M. Dureuil, en employant la méthode au magnésium décrite tout récemment (*Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1020). L'absence du cæsium, dont le silicotungstate est insoluble, a été confirmée.

([2]) *Bulletin de la Société chimique de France*, 4e série, 25, 1919, p. 58; *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 678.

puisque l'on peut à volonté prolonger l'entraînement et obtenir ainsi la raie spectrale caractéristique pour des proportions infimes.

Le strontium est caractérisé par une raie bleue, dont la longueur d'onde est de $460^{\mu\mu},7$, et qui se repère sur l'échelle micrométrique, sans qu'il puisse y avoir la moindre méprise.

La recherche spectrographique du strontium est ainsi très sûre, et les nombreux essais auxquels je me suis livré me permettent de penser que la diffusion du strontium dans la nature est sans doute aussi grande que celle du calcium. Je n'ai guère trouvé en effet de sels de calcium complètement exempts de strontium.

Les spectrogrammes de la craie, du plâtre, du chlorure de calcium montrent la raie du strontium, très marquée. Un échantillon de carbure de calcium l'a donnée encore plus forte, l'alumine industrielle, destinée à la fabrication de l'aluminium, contient de faibles proportions de calcium provenant non pas de bauxite, qui en est exempte, mais des matières de son traitement, ce calcium est fortement mélangé de strontium. Mais ce qui montre encore mieux la diffusion de ce métal, c'est qu'il existe dans les cendres du bois et, par suite, dans les terrains où croissent les végétaux.

Le strontium, de même que le calcium et le magnésium, ne donne de raie spectrale dans la flamme de l'hydrogène, que quand il se trouve sous forme de composés facilement dissociables : oxyde, chlorure, carbonate, sulfate, etc.; il n'en donne pas quand il est sous forme de phosphate. Loin d'être un inconvénient, cela est un avantage, car quand on le caractérise dans l'organisme, par exemple, on peut affirmer qu'il existe oui ou non à l'état de phosphate. Dans ce cas, on essaye en premier lieu la substance phosphatée telle quelle, puis on fait un second essai de la même substance après l'avoir traitée par l'acide sulfurique. Si ce dernier essai donne seul la raie du strontium, la conclusion s'impose.

J'ai réussi à effectuer le dosage du strontium par la méthode spectrographique. Dans ce but, j'ai mélangé à de l'oxyde de fer de l'acétate de strontium, sel qu'il est facile d'avoir exempt de calcium, de manière à obtenir une série de mélanges où le strontium et le fer se trouvent dans des proportions connues. L'intensité absolue des raies spectrales, que l'on obtient avec ces mélanges, varie avec le temps d'exposition, la sensibilité des plaques, leur développement, etc., mais toutes ces causes de variations restent sensiblement les mêmes sur une plaque, en sorte que la raie du strontium et les raies multiples du fer demeurent comparables entre elles. Il suffit donc en principe de faire des gammes de ces mélanges de manière à

déterminer les proportions de strontium correspondant aux raies du fer, et inversement. On prendra de préférence pour la comparaison avec la raie du strontium les raies du fer les plus voisines et qui se trouvent ainsi sur un fond à peu près également éclairé.

J'ai commencé par la gamme des dix-millièmes : 2, 4 et 6 dix-millièmes de strontium. Pour $\frac{Sr}{Fe} = \frac{2}{10000}$, la proportion est trop faible, la raie du Sr ne se détache pas nettement du fond du spectre, trop fortement éclairé dans la région bleue par suite de l'incandescence que le fer communique à la flamme. La proportion de $\frac{2}{10000}$ est donc une limite inférieure, il faut diminuer le fer dans le mélange pour doser le strontium. A $\frac{4}{10000}$, la raie du strontium se détache nettement et son intensité est comparable à celle de la raie faible du Fe λ 449,4; à la proportion de $\frac{6}{10000}$ elle est égale Fe λ 441,6.

Voici un tableau résumant les résultats qui ont été donnés par les mélanges à proportions croissantes en strontium :

$\frac{Sr}{Fe}$.			Fe.
0,001	Sr λ 460,1	égale en intensité.........	λ 406,3
0,002	»	»	λ 427,1
0,003	»	»	λ 446,2
0,004	»	....	λ 438,3
0,01	»	»	λ 372,0
0,02	»	»	λ 388,6
0,03	»	»	> 388,6 < 386,0
0,05	»	»	386,0 la plus forte raie du Fe

La proportion de 5 pour 100 est donc la limite supérieure. Il faut chercher à réaliser pour la précision des proportions voisines de $\frac{1}{1000}$.

La sensibilité des plaques photographiques étant variable suivant les régions du spectre avec leur composition, il est nécessaire d'opérer avec les mêmes plaques tant pour les gammes de repère que pour les dosages. Les raies du Fe étant repérées par l'échelle micrométrique, on n'a donc pas à s'occuper de leur λ.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation directe des composés organoglucíques mixtes*. Note [1] de M. **J.-F. Durand**, transmise par M. Paul Sabatier.

L'obtention des organoglucíques mixtes R — Be — X, — où R et X sont respectivement un radical hydrocarboné et un halogène — présente un

[1] Séance du 3 mai 1926.

certain intérêt théorique. Le glucinium en effet, dont la masse est la plus petite parmi les métaux de la deuxième colonne de la classification périodique devrait, d'après la règle empirique de Zeltner [1], donner des dérivés d'un pouvoir réactionnel encore plus grand que ceux du magnésium, découverts par Victor Grignard.

Plusieurs chimistes, entre autres Simonis [2], ont tenté sans résultat de préparer les corps R — Be — X par action du métal sur les halogénures R — X. J'ai moi-même essayé en vain d'obtenir ces dérivés en me plaçant dans les conditions présumées les plus favorables : dessiccation parfaite des produits et des appareils, activation du métal par l'iode, emploi des iodures de méthyle et d'éthyle, de glucinium très divisé, de divers éthers comme solvants — jusqu'à l'oxyde d'isoamyle, dont le point d'ébullition est assez élevé.

Le glucinium employé formait une fine poudre cristalline très brillante. Il ne m'en restait plus, après ces essais infructueux, qu'une petite quantité; j'ai voulu l'employer dans une dernière expérience, en me fondant sur les considérations suivantes :

1. Les éléments de la première rangée horizontale du tableau périodique se détachent en général nettement des autres dans leurs groupes respectifs. Un exemple classique est celui du *fluor* comparé au *chlore* :

F............	AgF	[*soluble*]	CaF^2	[*insoluble*]
Cl............	AgCl	[*insoluble*]	$CaCl^2$	[*soluble*]

Or, considérons le tableau :

Be..	$(C^2H^5)^2Be$	[(liq.) *soluble* dans l'éther]	$C^2H^5 — BeX$	[?]
Mg..	$(C^2H^5)^2Mg$	[*insoluble* dans l'éther]	$C^2H^5 — MgX$	[*soluble* dans l'éther]

Ce tableau suggère l'idée que les organo-gluciques *mixtes* pourraient bien êtres insolubles dans l'éther.

2. Le glucinium, abstraction faite de sa valence, est analogue à l'aluminium. Or ce dernier, quand il se recouvre au contact d'un réactif, de l'oxygène humide par exemple, d'une couche solide qui le protège contre

(1) *Journal für prakt. Ch.*, 77, 1908, p. 394.

(2) D'après une Note de cet auteur dans l'ouvrage : TH. WEYL, *Les méthodes de la Chimie organique* (traduction française par R. CORNUBERT), t. 3, Paris, 1919, p. 1039.

une action ultérieure, retrouve son activité en présence d'une trace d'un sel mercurique. Par analogie, j'ai réalisé l'expérience suivante.

Dans un ballon de 150^{cm^3} avec réfrigérant ascendant, tous deux bien desséchés, j'ai introduit $0^g,312$ de glucinium et la quantité théorique, soit $4^g,922$ de CH^3I dans 50^{cm^3} d'éther anhydre. Après avoir porté le liquide à l'ébullition, j'ai cessé de chauffer, et j'ai laissé tomber aussitôt sur le métal un fragment de chlorure mercurique pesant environ $0^g,1$. Une réaction s'est amorcée localement, provoquant l'ébullition de l'éther; il a suffi de chauffer modérément pendant 40 minutes pour faire disparaître tout le métal.

Le produit de la réaction est un solide grisâtre, adhérant au ballon, paraissant insoluble dans l'éther. Lavé deux fois à l'éther anhydre, puis traité dans le ballon même que traversait un courant de CO^2, par HCl dissous, il a dégagé un gaz dont le volume, mesuré sur la cuve à potasse et ramené aux conditions normales, était 769^{cm^3}. Ce gaz a donné, par explosion avec O^2 dans l'eudiomètre, son propre volume de CO^2 : c'était donc du méthane, car il ne présentait pas les réactions CO.

Le contenu du ballon ayant été neutralisé par KOH, j'y ai dosé l'iode et j'ai trouvé $4^g,349$ de cet élément.

Les données ainsi acquises se résument ainsi :

	Trouvé.	Calculé pour $CH^3.BeI$.
CH^4 dégagé	769^{cm^3}	$776^{cm^3},5$
Iode	$4^g,349$	$4^g,402$

Il s'agit donc bien du dérivé mixte $CH^3.BeI$; je n'ai pas déterminé s'il est ou non combiné à l'éther.

Dans une autre expérience *sur du glucinium du même échantillon*, l'iodure d'éthyle a donné aussi une masse grisâtre, se présentant sous le microscope en petits amas translucides, sur lesquels tranchaient quelques paillettes brillantes de métal inaltéré. Le corps a paru peu sensible à l'action de l'eau ; il a dégagé par HCl sensiblement le volume théorique d'éthane.

Enfin *un autre échantillon* de glucinium, de la même provenance mais *en cristaux beaucoup plus gros*, n'a pas donné de réaction, ce que j'ai attribué soit à une faute dans le mode opératoire, soit à l'état physique du métal. Un accident survenu au ballon n'a pas permis de reprendre cet essai, dont l'échec n'infirme en rien les résultats ci-dessus.

Ces recherches seront continuées.

MINÉRALOGIE. — *Sur la température de transformation paramorphique de la cristobalite.* Note [1] de M. R. WEIL, présentée par M. Pierre Termier.

Selon la théorie de Smits [2] la cristobalite serait un mélange de deux espèces de molécules dont la proportion dépendrait de la température de formation. Il y aurait, pour une cristobalite obtenue dans des conditions déterminées de température, un point de transformation paramorphique unique et bien défini. J'ai signalé que lorsque, au lieu de se fier à des méthodes indirectes d'analyse thermique ou de dilatométrie qui ne révèlent que des propriétés moyennes, on suit simplement la transformation sous le microscope, l'allure de cette transformation ne répond en rien à ce qu'exigerait la théorie de Smits. On constate ainsi que, non seulement pour les divers cristaux d'un même échantillon naturel ou artificiel, mais en divers points d'un même cristal, la transformation, qui est subite, instantanée, se produit à des températures bien constantes en un même point, mais variables d'un point à l'autre. M. L. Longchambon ayant mis le fait en doute [3], je crois devoir indiquer les précautions opératoires à observer.

La principale est de ne faire varier la température que très lentement, tant au chauffage qu'au refroidissement. La vitesse ne doit pas dépasser 8° à 16° par heure. A défaut de cette précaution essentielle, les retards de transformation deviennent à la fois plus importants et plus variables, et masquent la régularité des températures de transformation. Lorsque le cristal est très fissuré, ce qui favorise les retards, 8° par heure est un maximum. D'autre part, il faut rendre les lames ou les cristaux transparents par immersion dans un liquide; l'huile de spermaceti, protégée contre l'oxydation par un courant de CO^2, convient bien. Enfin un fort éclairage est nécessaire, l'indice de l'huile diminuant rapidement aux températures élevées et la transparence devenant alors imparfaite.

En opérant ainsi, on constate que, dans l'étendue d'un cristal, la transformation se produit par plages, et très brusquement pour chaque plage. Entre nicols, les plages s'éteignent subitement à l'échauffement ou reparaissent par éclairs au refroidissement.

---

(1) Séance du 26 avril 1926.

(2) FENNER, *Am. J. Sc.*, 36, 1913, p. 331. — SMITS et ENDELL, *Zeit. an. Chem.*, 106, 1919, p. 143. — SMITS, *Theorie der Allotropie*, 1921, p. 255.

(3) L. LONGCHAMBON, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 614.

Il est facile de les dessiner à la chambre claire et de noter les températures de transformation de chacune. On observe alors que l'ordre dans lequel les plages se sont éteintes à l'échauffement se retrouve, en sens inverse, pour la réapparition de leur biréfringence au refroidissement. Il y a toujours, aussi bien à l'échauffement qu'au refroidissement, un certain retard, et la différence entre les températures de transformation est relativement grande, de l'ordre de 15° à 20°. Mais si l'on opère assez lentement, ces retards sont, pour un même cristal, suffisamment constants pour ne pas masquer cette loi tout à fait générale. D'autre part, si l'on répète l'opération à plusieurs reprises, on retrouve toujours les mêmes températures pour la même plage, en général à moins de 1° près. Les différences atteignent tout au plus 1° à 2° dans les cristaux les plus fissurés, et peuvent encore être réduites en ralentissant la variation de température.

Il est donc certain que, dans un même cristal, la température d'équilibre de transformation, bien constante pour une même plage, varie d'une plage à l'autre. Il en est ainsi dans toutes les cristobalites, aussi bien artificielles que naturelles. Par contre, les températures de transformation et la grandeur de l'intervalle compris entre les températures extrêmes d'un même échantillon varient beaucoup selon lès provenances. Les limites extrêmes que j'ai observées sont, à l'échauffement, de 170° et 265° pour les cristobalites artificielles, c'est-à-dire à peu près les mêmes que pour les cristobalites naturelles. Dans un même lot obtenu dans des conditions déterminées ou provenant d'un même gisement naturel, on retrouve toujours, à peu de chose près, les mêmes limites de températures. L'écartement de ces limites atteint au minimum une dizaine de degrés dans la cristobalite obtenue à partir de quartz très pur et en évitant autant que possible l'introduction de toute impureté. Il va jusqu'à 55° dans la cristobalite naturelle de Tehama County.

La température de formation intervient, mais seulement comme l'un des facteurs, et n'a pas l'importance que lui attribuent Fenner et la théorie de Smits. On constate bien que la transformation ne commence jamais avant 220° pour les cristobalites préparées au-dessus de 1400°. Mais en revanche des cristobalites obtenues à très basse température peuvent avoir un point de transformation élevé. Ainsi les limites pour la cristobalite de voie humide obtenue vers 700° (¹) sont de 240° et 265° (à l'échauffement).

Il n'y a, dans ces faits, rien qui puisse, selon la suggestion de M. Da-

(¹) R. Weil, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 423.

miens (¹), résulter de ce que la cristobalite, aux températures en question, est en état instable. Il ne s'agit pas non plus, comme on pourrait l'imaginer d'après les courbes dilatométriques (²), d'une transformation paresseuse, car pour chaque petite plage la transformation est instantanée. Il est probable que l'abaissement du point de transformation est dû simplement à l'existence, en quantité variable, d'une impureté.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Le violutoside, nouveau glucoside à salicylate de méthyle, retiré du* Viola cornuta *L.* Note de M. **Paul Picard**, présentée par M. L. Guignard.

En 1904, M. A. Desmoulière a constaté que le *Viola tricolor arvensis* renfermait un glucoside à salicylate de méthyle (³). J'ai fait la même constatation avec le *Viola gracilis* et le *Viola cornuta* L. et j'ai réussi à extraire ce glucoside du *V. cornuta* L. Il n'est pas identique au monotropitoside que M. M. Bridel a extrait du *Monotropa hypopitys* L. (⁴). C'est pourquoi je propose de nommer ce nouveau glucoside à salicylate de méthyle violutoside.

Extraction. — On projette les plantes dans l'alcool bouillant. L'extrait obtenu par concentration de la solution alcoolique est épuisé par l'éther acétique hydraté; l'extrait éthéro-acétique repris par l'eau est agité avec du carbonate de chaux. La solution aqueuse est déféquée à l'extrait de Saturne, traitée par l'hydrogène sulfuré, puis évaporée sous pression réduite sans dépasser 50°. L'extrait est repris par de l'éther acétique anhydre qui laisse déposer des cristaux de glucoside impur.

8^{kg} de plante récoltés le 8 et le 16 octobre 1924 ont fourni $0^{g},12$ de glucoside, et 30^{kg} récoltés le 30 octobre et le 3 novembre ont donné $0^{g},44$ de produit, soit un rendement voisin de $0^{g},015$ par kilogramme.

Pour purifier ce produit, on en a traité $0^{g},42$ par de l'acétone anhydre et du noir animal, puis on l'a précipité à l'éther. On a recueilli $0^{g},29$ de glucoside pur, soit un rendement de $0^{g},01$ à peine par kilogramme de planche fraîche.

(¹) Damiens, *Bull. Soc. Chim.*, 35, 1924, p. 87.

(²) Endell et Riecke, *Zeit. An. Chem.*, 79, 1913, p. 239. — Braesco, *Thèse*, Paris, 1920, p. 24.

(³) A. Desmoulière, *Sur la présence normale d'acide salicylique dans un certain nombre de plantes de la famille des* Violacées *et dans le Souci, les Cerises et les Merises* (*Journ. Pharm. Chim.*, 6e série, 19, 1904, p. 121).

(⁴) M. Bridel, *Étude biochimique sur la composition du* Monotropa Hypopitys *L.* (2e Mémoire). *Obtention d'un nouveau glucoside à salicylate de méthyle, la monotropitine* (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, 5, 1923, p. 915).

Propriétés. — Le produit cristallisé pur renferme 3,40 pour 100 d'eau ($0^g,1936$ ont perdu en 6 heures $0^g,0066$). Il fond à $+168°,5$ au bloc Maquenne. Le pouvoir rotatoire du violutoside à 2,84 pour 100 d'eau, est de $\alpha_D = -35°,18$ ($p = 0,1876$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -1°,32$), soit pour le produit anhydre $\alpha_D = -36°,20$.

Par l'orcine chlorhydrique, il donne la coloration bleu violet, caractéristique des pentoses.

Par l'acide sulfurique à 3 pour 100, à $+105°$, il fournit 75,74 pour 100 de sucre réducteur. L'indice de réduction est de 418.

On a dosé l'acide salicylique en suivant le procédé de M. Bougault indiqué pour le monotropitoside [1]. On a obtenu un poids de tétraiododiphénylènequinone correspondant à $0^g,0538$ d'acide salicylique pour $0^g,1722$ de glucoside, soit 31,14 pour 100.

Les points de fusion et les pouvoirs rotatoires du monotropitoside et du violutoside sont nettement différents. Ils fournissent la même quantité de sucre réducteur, la même quantité d'acide salicylique. Ils renferment tous les deux un pentose. D'ailleurs, que le pentose contenu dans la molécule soit le xylose ou l'arabinose-*l*, les proportions de sucre réducteur et d'acide salicylique sont les mêmes, la seule différence résidant dans le pouvoir rotatoire.

Les déviations obtenues après hydrolyse concordent avec l'hypothèse de la présence de l'arabinose-*l*.

Hydrolyse fermentaire. — On a opéré sur une solution à $0^g,5226$ de glucoside pour 100^{cm^3}. On a fait agir la poudre fermentaire de *Cornus sanguinea* L. 28 jours à $+30°$. La rotation a passé de $-0°,378$ à $+0°,310$, soit un changement de $0°,688$. Il s'est formé $0^g,2140$ de sucre réducteur exprimé en glucose pour 100^{cm^3}; soit un indice de réduction enzymolytique de 311. Ces résultats sont en désaccord complet avec la formation de primevérose, mais en accord avec la formation de vicianose [2].

Conclusion. — Comme le monotropitoside, le nouveau glucoside est formé par l'union d'une molécule de salicylate de méthyle et d'une molécule d'un hexopentose. Mais le pentose du violutoside n'est pas du xylose. Les résultats obtenus sont en faveur de la présence de l'arabinose-*l*, qui

---

(1) M. Bridel et P. Picard, *Sur la préparation et les propriétés du monotropitoside* (*Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 37, 1925, p. 1028).

(2) G. Bertrand et G. Weisweiller, *Le vicianose, nouveau sucre réducteur en* C^{11} (*Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 9, 1911, p. 38).

serait combiné au glucose sous la forme de vicianose. Mais il est bien évident que pour affirmer cette constitution avec certitude il faut séparer le vicianose des produits d'hydrolyse fermentaire du violutoside.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La migration des substances azotées chez le Hêtre au cours du jaunissement automnal.* Note de M. **R. Combes**, présentée par M. M. Molliard.

L'étude du Chêne, dont j'ai résumé les résultats dans une précédente Note [1], m'a permis d'établir l'existence, jusqu'alors discutée, du phénomène d'émigration des substances azotées des feuilles vers les tiges et les racines pendant le jaunissement automnal. J'ai entrepris, en 1924 et en 1925, des recherches sur le Hêtre en vue de vérifier les résultats obtenus sur le Chêne et, en outre, de définir la marche et la durée du phénomène d'émigration au cours de l'automne. Elles ont porté sur de jeunes plantes, âgées de 2 ans en 1924, et développées dans des conditions normales en forêt de Fontainebleau.

L'azote total a été dosé séparément dans les feuilles, les tiges et les racines, l'ensemble des trois dosages permettant de connaître la quantité d'azote contenue dans une plante tout entière. A chaque récolte, quatre lots de quatre plantes ont été soumis aux dosages.

J'indique ci-dessous les résultats totaux relatifs à l'ensemble des seize plantes constituant chacune des récoltes faites en 1925. Ces résultats sont exprimés en milligrammes.

	3 septembre : Feuilles vertes.			24 septembre Feuilles en partie jaunes.			13 octobre : Feuilles jaunes.			1er novembre : Feuilles brunes.		
	Subst. sèche.	Azote.	Azote p. 100.	Subst. sèche.	Azote.	Azote p. 100.	Subst. sèche.	Azote.	Azote p. 100.	Subst. sèche.	Azote.	Azote p. 100.
Feuilles........	1620	30,17	1,86	1432	23,59	1,65	1750	23,66	1,35	1100	10,43	0,95
Tiges..........	2844	18,48	0,65	2697	17,85	0,66	3207	25,20	0,78	2975	33,11	1,11
Racines........	3967	25,83	0,65	3986	20,44	0,51	4177	23,73	0,57	3790	25,62	0,76
Tiges et racines.	6811	44,31	0,65	6683	38,29	0,57	7384	48,93	0,66	6765	58,73	0,87
Plantes entières.	8431	74,48	0,88	8115	61,88	0,76	9134	72,59	0,79	7865	69,16	0,88

L'examen de ces résultats permet tout d'abord de retrouver, chez le Hêtre, le phénomène le plus important constaté chez le Chêne : disparition

[1] R. Combes, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 984.

d'une grande partie de l'azote contenu dans les feuilles, corrélative d'un enrichissement des organes vivaces; la teneur en azote baisse, en effet, dans les feuilles de 1,86 pour 100 à 0,95 pour 100, tandis qu'elle augmente, dans l'ensemble des tiges et des racines, de 0,65 pour 100 à 0,87 pour 100. On arrive à des constatations analogues si l'on considère les résultats exprimés en quantités absolues et non plus en quantités relatives.

Les physiologistes qui jusqu'ici ont étudié les modifications que subit la constitution chimique des feuilles pendant le jaunissement automnal n'ont en général fait porter leurs analyses que sur deux récoltes faites : l'une quand les feuilles sont encore vertes, l'autre lorsqu'elles sont devenues jaunes. Il était impossible, dans ces conditions, de connaître la marche du phénomène d'émigration automnale au cas où ce dernier existerait. Après avoir tout d'abord établi l'existence de ce phénomène par mes recherches sur le Chêne, il importait ensuite d'en déterminer la marche, la durée et les variations. Pour cela j'ai évalué, à des époques relativement rapprochées (tous les 20 jours), les quantités absolues d'azote qui abandonnent les feuilles de 16 pieds de hêtre pour émigrer vers les organes vivaces.

A chacune des récoltes de hêtre indiquées dans le tableau ci-dessus, un certain nombre de feuilles furent en même temps cueillies sur des pieds voisins de ceux qui étaient récoltés. Dans ces feuilles, des rondelles de surfaces égales furent découpées à l'emporte-pièce, puis le poids de la substance sèche fut déterminé sur des lots de 10 de ces rondelles. La surface des feuilles restant constante à la fin de la période végétative, la variation du poids de surfaces foliaires égales, déterminée dans ces conditions, représente donc la variation réelle du poids de la substance sèche que subissent les feuilles au cours de cette période. Il a ainsi été trouvé que la substance sèche contenue dans une surface déterminée de feuilles de hêtre, d'un poids moyen de 106^{mg} le 3 septembre, ne pesait plus que 104^{mg} le 24 septembre, 101^{mg} le 13 octobre et 87^{mg} le 1er novembre. Ces résultats m'ont permis de calculer la variation du poids de la substance sèche qu'auraient subi au cours de l'automne les feuilles de 16 pieds de hêtre récoltés le 3 septembre s'ils avaient été laissés en place. Le poids de la matière sèche, de 1620^{mg} le 3 septembre, aurait baissé à 1590^{mg} le 24 septembre, à 1544^{mg} le 13 octobre, et à 1330^{mg} le 1er novembre. Enfin le calcul des quantités absolues d'azote contenues dans ces feuilles, effectué d'après les teneurs en azote indiquées dans le tableau ci-dessus, donne les résultats suivants : les feuilles des 16 pieds de hêtre, renfermant $30^{mg},17$ d'azote le 3 septembre, en auraient contenu $26^{mg},23$ le

24 septembre, 20^{mg},84 le 13 octobre et 12^{mg},63 le 1er novembre. Ces feuilles auraient donc perdu 3^{mg},94 d'azote du 3 au 24 septembre, 5^{mg},39 du 24 septembre au 13 octobre, et 8^{mg},21 du 13 octobre au 1er novembre.

Ces résultats permettent de définir la marche et la durée du phénomène d'émigration au cours de l'automne : le transport des matières azotées des feuilles vers les organes vivaces débute au moment où les feuilles commencent à jaunir (l'analyse de plantes récoltées le 28 juillet a montré que la teneur en azote des feuilles n'a pas varié entre le 28 juillet et le 3 septembre), il se poursuit pendant toute la durée du jaunissement, et il devient de plus en plus rapide jusqu'à la mort des feuilles. La durée du phénomène d'émigration est assez longue : en 1925, chez le Hêtre aussi bien que chez le Chêne, elle a été de 2 mois environ, l'émigration commençant au début de septembre et se prolongeant jusqu'à la fin d'octobre.

On a beaucoup discuté sur la question de savoir si l'émigration automnale devait être considérée comme représentant la continuation des transports de substance qui ont lieu normalement pendant la vie active de la feuille, ou si elle devait être envisagée comme un phénomène nouveau, particulier à la fin de la vie de la feuille. Les résultats précédents, et en particulier le fait que l'émigration s'accélère après que la chlorophylle a complètement disparu des tissus, engagent à adopter la seconde manière de voir. Il se produirait, en automne, une véritable évacuation de certains constituants des tissus foliaires. Il reste à préciser les causes qui déterminent cette évacuation.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'amplification et l'audition collective des bruits du cœur et des autres bruits d'auscultation.* Note de G. **Lafon**, présentée par M. E. Leclainche.

Les progrès réalisés en T. S. F. par l'emploi de la lampe à trois électrodes ont donné l'idée d'appliquer ce procédé d'amplification aux bruits d'auscultation, de manière à permettre leur audition simultanée et à distance par plusieurs observateurs.

Dès 1923, nous nous sommes préoccupé de faire entendre les bruits du cœur, normaux ou pathologiques, à un auditoire de plusieurs personnes, à l'aide d'un haut parleur.

Nos premiers essais ont eu lieu en décembre 1923. Le dispositif employé comprenait :

1° Un stéthoscope (en l'espèce un phonendoscope de Bazzi et Bianchi ou une

simple capsule de cardiographe de Marey) appliqué sur la région du cœur et relié par un tube de caoutchouc, de 4 à 5mm de diamètre intérieur, à un microphone de construction spéciale (comprenant une mince plaque de graphite, solidaire d'une cellule à grenaille de graphite). En avant de la membrane du microphone se trouve un pavillon fermé par un bouchon, traversé par un tube en Y dont l'une des branches est reliée au stéthoscope, tandis que l'autre est prolongée par un tube de caoutchouc librement ouvert à l'extérieur, de façon à laisser à la membrane du microphone toute sa liberté de vibration. Ce tube porte à son extrémité un embout qui permet en outre de pratiquer l'auscultation directe de contrôle. Ce dispositif de transmission par l'air supprime tous les bruits étrangers, notamment les bruits de la respiration.

2° Le courant du circuit microphonique, fourni par un élément ou une batterie de 1 à 6 volts, traverse un transformateur dont le circuit secondaire passe ensuite dans un amplificateur à lampes, à deux étages, comprenant deux transformateurs B. F., une batterie de chauffage de 4 volts, avec rhéostat, et une batterie de 80 volts pour la tension plaque.

3° Un haut-parleur (diffuseur Pathé).

Grâce à ce dispositif nous avons pu rendre les bruits normaux du cœur nettement perceptibles à un auditoire de 40 personnes, et nous nous en servons couramment depuis lors pour illustrer notre cours sur le cœur et la circulation.

Nous avons également fait des essais sur l'audition des bruits anormaux, dans un hôpital. Si les altérations du rythme (arythmies, dédoublements, bruit de galop) sont nettement appréciables par cette méthode, la perception nette des bruits de souffle demande une certaine éducation de l'oreille, à cause du souffle continu produit dans le haut-parleur par le courant microphonique, ce qui donne aux bruits, même normaux, un timbre soufflant, du moins pour les observateurs placés trop près du haut-parleur. Les essais que nous avons faits pour supprimer ce souffle ne nous ont donné jusqu'ici aucun résultat, toutefois cet inconvénient disparaît dès qu'on se trouve placé à une distance de 3 ou 4m.

Le microphone dont nous nous sommes servi pour les bruits du cœur ne se prête pas à l'auscultation des bruits respiratoires; le microphone du téléstéthoscope de Glover (1), qui s'applique directement sur la paroi thoracique, paraît au contraire convenable pour cet usage et peut servir aussi à la perception des bruits du cœur.

Nous ne pensons pas cependant que cette méthode d'auscultation collective soit de nature à suppléer la finesse de l'oreille dans l'auscultation habi-

---

(1) Glover, *Thèse*, Paris, 1922.

tuelle; nous la considérons seulement comme une méthode de démonstration, permettant de rendre les bruits d'auscultation perceptibles à tout un auditoire ou à tout un groupe d'étudiants, dans une salle de cours ou une salle d'hôpital, sans avoir recours à l'auscultation individuelle et, par conséquent, sans fatigue pour le malade.

Le dispositif décrit ci-dessus nous a permis de réaliser, le 20 avril et le 4 mai 1926, à la Station radio-téléphonique des P. T. T. de Toulouse, la transmission par T. S. F. des bruits normaux et anormaux du cœur.

La réussite de ces essais et de ceux faits antérieurement, devant un auditoire plus restreint, montre que ce dispositif simple, peu coûteux et facilement réalisable, les appareils et accessoires de T. S. F. étant aujourd'hui dans toutes les mains, est susceptible de rendre des services comme moyen de démonstration et d'enseignement.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la visibilité de la portion initiale du spectre ultraviolet.* Note (1) de MM. **Jean Saidman** et **L.-G. Dufestel**, transmise par M. Daniel Berthelot.

La visibilité des rayons ultraviolets est encore l'objet de discussions, on les désigne souvent comme des radiations invisibles. Cependant Mathiessen avait affirmé en 1844 avoir pu distinguer le spectre solaire jusqu'à la raie R(3180 Å.). Helmholtz limitait la visibilité de l'œil à 3820, A. Broca la plaçait entre 4000 et 4100 Å. Dans un ouvrage remarquable qui vient de paraître, Toulant indique n'avoir pas aperçu la raie 3660 Å. Ayant fait des expériences avec des verres de Wood, cet auteur conclut que la visibilité à travers ces écrans est due, non pas aux ultraviolets mais à des radiations de l'extrême rouge.

Il nous a semblé intéressant de reprendre l'étude de la visibilité de la portion initiale de l'ultraviolet en utilisant un monochromateur très intense spécialement construit pour l'un de nous et en éliminant par des écrans, la plupart des radiations visibles pour éviter les causes d'erreur dues au rayonnement lumineux diffusé par les appareils.

Nous avons utilisé comme instrumentation le monochromateur à équipage de quartz de court foyer et de grande ouverture relative ($\frac{1}{3}$) fabriqué

(1) Séance du 3 mai 1926.

par Jobin et Yvon. La source employée était une lampe à vapeur de mercure en quartz.

En faisant tomber sur la fente de l'appareil la totalité du spectre émis, nous nous sommes assurés que l'œil ne percevait pas au delà des environs de 4000 Å ([1]); la radiation $404^{m\mu}$ apparaît en violet clair.

Nous avons alors placé sur le trajet du faisceau incident des écrans de provenances diverses, constitués par du verre contenant de l'oxyde de nickel et transmettant la raie $365^{m\mu}$.

En utilisant un verre fourni par la maison Gallois, nous avons constaté que la raie 365 devenait visible en violet et était seule visible; rien d'autre n'était perceptible à l'œil dans le reste du spectre, sauf des traces de raies jaune et orangée.

Avec un échantillon de verre pyrex, plusieurs raies étaient visibles :

La raie 403 prédominante;
La raie 390 faible;
La raie 365 assez faible.

Enfin nous avons employé des écrans fournis par la maison Radiana, ceux-ci de composition identique, ne variant que par leur épaisseur :

L'échantillon n° 1 nous a montré une raie 403 prédominante, mais la raie 365 était également assez intense;

L'échantillon n° 2 nous a donné l'égalité visuelle absolue entre les deux raies, et, en juxtaposant ces deux derniers écrans, la raie 404 disparaissait alors que 365 persistait légèrement affaiblie.

Nous avons ensuite étudié la visibilité de la raie 365 au triple point de vue de la couleur, de l'intensité visuelle et de l'accommodation.

La couleur semble, pour l'œil bien accommodé, et en envoyant le faisceau incident directement sur la fente du monochromateur, absolument identique à celle de la raie 4040 violette. En faisant varier l'incidence du faisceau et en diminuant l'éclairement, la teinte devient gris bleuâtre, puis blanchâtre (couleur lavande).

Mais en se plaçant dans les conditions habituelles, la teinte de la raie 365 est pratiquement impossible à distinguer de celle de la raie 404 ainsi que Wood l'avait déjà remarqué.

La sensibilité rétinienne a été mesurée en utilisant l'écran Radiana n° 2 donnant la même impression visuelle pour les deux raies 403 et 365.

([1]) Ce qui confirme l'expérience antérieure de Toulant.

Nous avons alors pris à travers ce filtre un spectrogramme avec une exposition rapide (2 secondes). Sur le cliché, la raie 365 était seule visible et 403 ne pouvait même pas être soupçonnée.

Nous avons procédé ensuite par tâtonnement, prenant des spectrogrammes avec des temps de pose croissants jusqu'à ce que nous obtenions un cliché avec une raie 405 aussi intense que la raie 365 du premier spectre. Ce résultat fut atteint avec un temps de pose de 1500 secondes. En tenant compte du rapport entre les deux temps de pose et de la différence de sensibilité des plaques photographiques pour les deux ordres de radiations considérées, nous sommes arrivés à cette conclusion que l'œil humain était d'environ 900 ou 1000 fois moins sensible à la radiation 365 qu'au violet $404^{m\mu}$.

C'est une des raisons pour lesquelles cette radiation n'est pas perçue en lumière totale.

De plus nous avons remarqué que 365 n'était pas visible au début des expériences, il faut *un temps d'accommodation* de l'ordre de quelques minutes en lumière diffuse pour arriver à une perception satisfaisante.

Les expériences que nous avons réalisées avec des étincelles de haute fréquence entre électrodes métalliques diverses pour essayer de voir plus loin dans l'ultraviolet ne nous ont pas donné de résultats positifs. Ces expériences seront reprises avec une source et des filtres appropriés. Il est évident que si nous avons pu voir 365 avec une netteté aussi grande, c'est en nous plaçant dans les meilleures conditions : monochromateur à grande ouverture relative, source donnant une raie 365 intense, laquelle tombe exactement au centre de la bande de transmission de l'écran à l'oxyde de nickel : Donc, sans préjuger du résultat qui pourrait être obtenu pour les plus courtes longueurs d'onde, nous pouvons conclure que la zone ultraviolette 365 est perceptible pour l'œil humain placé dans des conditions favorables, et que si, en pratique, on ne la distingue pas, c'est parce que la visibilité de l'œil dans cette zone est de l'ordre du millionième de celle des radiations qui impressionnent le plus la rétine.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Recherches nouvelles sur la sensibilité lumineuse différentielle successive pour la lumière blanche.* Note de M. **Émile Haas**, présentée par M. A. Desgrez.

Lorsque l'éclairement uniforme d'une surface varie *dans le temps*, nous percevons ou non cette variation, selon qu'elle est plus ou moins considérable par rapport à l'éclairement initial, et selon qu'elle est plus ou moins rapide.

Cette sensibilité différentielle à la lumière dans le temps, ou sensibilité différentielle successive, s'exprime par un symbole de la forme $\frac{\Delta E}{E}$; elle est une fonction de l'éclairement E, et dépend en outre de deux paramètres, à savoir la couleur de la lumière et la vitesse de variation.

Les expériences anciennes d'Augustin Charpentier ne comportent pas un choix heureux et une détermination suffisante de ces paramètres. Notamment, les éclairements y varient trop lentement. Il est donc intéressant de reprendre cette étude sous une forme nouvelle et, autant que possible, plus rigoureuse.

Je décrirai d'abord le dispositif expérimental que j'ai dû imaginer, puis les premiers résultats obtenus.

La source lumineuse employée est une lampe Cotton à filament rectiligne, vertical. Je forme, à l'aide d'une première lentille, une image réelle de ce filament. Une deuxième lentille reprend le faisceau et va former, sur un écran de magnésie, une image réelle de celle des faces de la première lentille qui regarde la source. De plus, l'image réelle est diaphragmée par une fente horizontale calculée pour *n'admettre que les rayons correspondant au champ de pleine lumière du système.*

Dans le plan de l'image du filament tourne une roue pleine, qu'il est possible d'élever ou d'abaisser, de façon à réduire plus ou moins la hauteur utilisée de la fente. La roue porte une seule dent, taillée en retrait sur la circonférence, et assez profonde pour que la fente soit toujours découverte sur toute sa hauteur au moment du passage de la dent. Les bords de cette dent sont taillés suivant deux rayons de la roue.

Dans ces conditions :

1° L'éclairement de la surface de magnésie reste toujours uniforme dans l'espace;

2° Dans le temps, il variera proportionnellement à la hauteur de fente laissée découverte par la roue;

3° Lorsque la dent taillée à la périphérie de la roue passera au devant de l'image du filament formée sur la fente, l'éclairement prendra une valeur correspondant à toute la hauteur de la fente, et sa variation, dans le temps, aura été pratiquement une discontinuité.

Dans toutes les expériences qui vont suivre, j'ai observé la plage diffusante de magnésie, sous un angle de 30° par rapport à la direction du regard, et à une distance de $0^m,50$, bien qu'il ne soit pas théoriquement indispensable de respecter la constance de cet angle et de cette distance. Le diamètre de la plage est de $0^m,07$.

Avant chaque mesure, on découvre entièrement la fente, on met un luxmètre à la place de l'écran, et l'on donne au filament la température nécessaire pour produire l'éclairement désiré. La composition de la lumière varie, par conséquent, suivant les éclairements, mais les erreurs introduites de ce fait sont largement inférieures aux erreurs accidentelles.

Ensuite on cherche de quelle hauteur il faut réduire la fente en élevant la roue pour obtenir une sensation différentielle par rotation de la roue.

Si l'on désire une seule discontinuité d'éclairement, il suffit de faire décrire à la roue une rotation inférieure à 2π. L'observation est plus facile si cette discontinuité se reproduit, ce que l'on obtient en faisant tourner la roue d'un mouvement uniforme; la surface éclairée présente alors le phénomène du papillotage. Je me suis toujours tenu très largement au-dessous des vitesses de rotation pour lesquelles le papillotage aurait pu disparaître ou même diminuer.

L'observation a toujours été faite avec les deux yeux, après une adaptation de trois minutes à l'obscurité de la salle. Je crois pouvoir, dès maintenant, avancer que les résultats ainsi obtenus diffèrent peu de ceux que l'on aurait eus avec un seul œil, et avec une plus longue durée d'adaptation.

J'ai obtenu, comme valeurs de la sensibilité différentielle successive, en vision directe et pour la lumière blanche, des résultats dont j'extrais les moyennes suivantes :

Lux............	0,15	0,30	0,50	1	10	50	100
$\Delta E : E$ (p. 100)...	8,5	7,5	6,3	4	2,5	2	1,8

La sensibilité différentielle successive *met en jeu la mémoire :* elle est donc un phénomène plus compliqué que la sensibilité différentielle simultanée. Cette considération explique que les valeurs trouvées pour la fraction $\frac{\Delta E}{E}$ en sensibilité différentielle successive soient constamment inférieures aux valeurs, actuellement bien connues, qu'elle affecte en sensibilité différentielle simultanée.

Néanmoins, l'allure de la variation des sensibilités différentielles successive et simultanée en fonction de l'éclairement est tout à fait analogue. La sensibilité croît d'abord assez vite pour des éclairements de 0 à 1 lux, puis plus lentement.

En raison de grandes difficultés expérimentales, je n'ai pas encore pu

déterminer si la sensibilité successive présente un maximum. Si ce maximum existe, comme il est probable, mes expériences indiquent qu'il se produit pour un éclairement supérieur à 100 lux.

PHARMACOLOGIE. — *Contribution à l'étude de la narcose. Sur le coefficient de partage des hypnotiques entre l'eau et les dissolvants organiques, particulièrement les dissolvants possédant des liaisons éthyléniques.* Note de M. L. **Velluz**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Le coefficient de partage entre l'eau et les lipides ou matières grasses a été invoqué par Hans Meyer et Overton [1] comme un des facteurs déterminants de la narcose. Ces auteurs ont montré que si l'on agite un composé chimique doué de propriétés anesthésiques au contact de l'eau et d'un lipide (ou d'un lipoïde) non miscible à l'eau, la fraction du narcotique qui est enlevé à la solution aqueuse est d'autant plus grande (coefficient de partage) que le corps étudié a un pouvoir anesthésique plus marqué.

Il ne s'ensuit pas nécessairement que, seules, les propriétés physiques conditionnent l'action narcotique. Des expériences relatées ci-dessous nous ont conduit à faire intervenir dans le partage entre l'eau et un lipide non miscible avec elle certaines particularités de constitution présentées par le lipide et, en première ligne, la présence dans sa molécule de liaisons éthyléniques. Nos expériences ont porté sur six hypnotiques appartenant à trois séries distinctes (sulfones — dérivés barbituriques — hydantoïnes) et sur un antiseptique : le chlorure mercurique. Le coefficient de partage K est donné par la relation :

$$K = \frac{a - x}{x} \times \frac{v}{v'}$$

où a et x représentent les concentrations de l'hypnotique dans la phase aqueuse (volume v) avant et après l'agitation avec le solvant organique (volume v'). La détermination de x a été faite selon la technique suivante :

On agite énergiquement 30^{cm^3} du solvant organique avec la solution aqueuse ajoutée d'abord peu à peu, pendant un quart d'heure environ. L'émulsion homogène est alors centrifugée et filtrée à plusieurs reprises sur coton légèrement humide; x est déterminé par pesée après évaporation dans le vide d'une partie aliquote de la solution aqueuse limpide obtenue.

---

(1) E. Overton, *Studien über die Narkose*, Iéna, 1901.

L'huile de vaseline ne dissout que les hypnotiques ayant avec les glycérides un coefficient de partage anormalement élevé (sulfones-acide phényléthyl-barbiturique).

Pour les glycérides d'acides gras, le coefficient de partage croît régulièrement avec l'indice d'iode. Le tableau suivant résume quelques-uns de nos résultats :

Dissolvants neutres.	Indice d'iode des lipides.	Valeur du coefficient de partage K. Sulfonal.	Trional.	Véronal.	Dial.	Dipropyl-hydantoïne.	Chlorure mercurique.
Huile de vaseline	0	0,11	0,50	0	0	0	0
Huile d'olives	80	1,1	4,4	0,26	0,76	0,52	0,30
Huile d'amandes douces.	98	1,24	4,58	0,27	0,87	0,60	0,36
Huile de sésame	110	1,40	4,7	0,29	0,92	0,65	0,39
Huile de lin	180	2	5,1	0,33	1,3	0,90	0,50
Dissolvants acides.							
Acide oléique	98	0,34	2	0,30	0,80		0,11
Acides non saturés de l'huile de lin	145	0,90	2,4	0,57	1,43		0,16

La présence du groupe carboxyle libre dans l'acide oléique et les acides non saturés de l'huile de lin abaisse la valeur du coefficient de partage par rapport aux glycérides neutres correspondants.

La recherche comparative du coefficient de partage avec deux carbures cycliques à chaîne latérale saturée (éthylbenzène) ou non saturée (phényléthylène) a confirmé cette loi. Le premier de ces carbures nous a donné :

Pour le véronal .... $K = 0,02$
Pour le chlorure mercurique .... $K = 0,07$

et le deuxième carbure :

Pour le véronal .... $K = 0,96$
Pour le chlorure mercurique .... $K = 1,06$

L'addition d'éthers de la cholestérine, dans la proportion de 20 pour 100 sous forme de lanoline, ne modifie le coefficient de partage qu'autant qu'elle influence l'indice d'iode du lipide et son pouvoir d'imbibition par l'eau.

L'huile de ricin présente une particularité; on peut attribuer l'élévation anormale du coefficient de partage pour ce lipide à la fonction alcoolique de l'acide ricinoléique. Nous avons en effet obtenu des résultats analogues par comparaison entre le cyclohexane et le cyclohexanol, entre l'acide caprylique et l'alcool caprylique.

De ces différentes recherches, il nous paraît possible de conclure à une action élective des groupements OH et COOH libres et surtout des liaisons éthyléniques, pour la fixation des hypnotiques par les dissolvants organiques. Cette fixation doit être envisagée comme le résultat d'une adsorption régie, comme Nernst [1] l'a démontré, par la loi exponentielle des phénomènes de partage.

On peut aussi rapprocher ces résultats des conclusions de Langmuir [2] relatives à l'étalement des huiles et à la théorie chimique de l'adsorption. Suivant cette théorie, dans les micelles lipoprotéiques, les portions « actives » (groupes OH, COOH, CH = CH) sont dirigées vers l'extérieur, c'est-à-dire sont immergées dans le liquide intermicellaire. Dès lors, il n'est plus besoin d'imaginer une pénétration des hypnotiques à travers une membrane de lipides limitant la cellule. C'est vraisemblablement l'orientation des portions « actives » de la micelle qui détermine l'adsorption des hypnotiques.

BIOLOGIE. — *Sur les facteurs essentiels d'un complexe biologique.* Note [3] de M. **Jean-C. Faure**, présentée par M. P. Marchal.

Dans une précédente Note, j'ai mis en évidence la multiplicité des Insectes entomophages pouvant attaquer la Piéride du Chou (*Pieris brassicæ* L.); de nombreuses autres causes naturelles de destruction concourent à limiter encore son taux de pullulation. Au cours de mes recherches, commencées en 1922, j'ai rencontré en outre deux Hémiptères et deux Hyménoptères prédateurs et un Champignon entomophyte. Paillot isolait dans la même région dix espèces de Bactéries, quatre espèces de Microsporidies et deux Microorganismes qu'il a classés dans le genre *Borrellina*, entre les Bactéries et les Protozoaires. L'étude comparative du rôle de ces facteurs limitateurs m'a permis d'en faire un classement et de dégager ainsi les données essentielles de ce complexe biologique.

Sauf peut-être les maladies causées par les *Borrellina*, encore peu étudiées, ce sont principalement les Hyménoptères parasites qui doivent retenir l'attention. L'*Apanteles glomeratus* L. et le *Pteromalus puparum* L.

---

(1) Nernst, *Zeit. Phys. Ch.*, 8, 1891, p. 110.
(2) Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 1848.
(3) Séance du 3 mai 1926.

parasites électifs de la Piéride du Chou, le *Tetrastichus rapo* Walk., parasite électif de l'*A. glomeratus*, dont il tend par son hyperparasitisme à neutraliser le rôle utile, sont en quelque sorte les pivots du système. Leur influence dans les fluctuations du taux de pullulation de la Piéride est prédominante : dans des recherches poursuivies sur un assez vaste territoire, elle voile les actions limitées des autres causes naturelles de destruction. Ce qui n'empêche pas celles-ci d'être parfois importantes; mais dépendant de circonstances locales, leur répercussion sur une invasion généralisée est peu sensible, sinon nulle.

Le rôle des parasites occasionnels se réduit à fort peu; tout à fait exceptionnellement leur action devient effective. Tel fut le cas du *Chalcis femorata* Panz. dans la région lyonnaise en août 1923; nous avons observé la même année quelques petits foyers où le parasitisme du *Pteromalus variabilis* Ratz. sur l'*A. glomeratus* était intense. Mais l'action utile ou néfaste des parasites occasionnels n'est jamais soutenue; c'est une force capricieuse, qui restera toujours inutilisable.

Les parasites normaux, autres que les espèces électives de l'Insecte envisagé, méritent de retenir davantage l'attention. Leur action est plus soutenue, mais reste faible dans l'ensemble. Toutefois, avec eux, la création de foyers importants de parasitisme a plus de chances de se produire qu'avec les parasites occasionnels; et c'est ce qui a lieu en fait au cours des multiplications excessives de l'hôte. C'est là encore une force aléatoire, mais qui offre du moins un rôle frénateur continu.

S'il est bien établi que dans le complexe biologique « Piéride du Chou-Hyménoptères parasites » les premiers grands rôles sont tenus par les parasites électifs, j'ai pu m'assurer que certains parasites normaux peuvent avoir dans des circonstances particulières une action importante. Tel est le cas dans la banlieue lyonnaise du *Dibrachys boucheanus* Ratz. et de l'*Hemiteles fulvipes* Grav., qui jouent un rôle nuisible en s'attaquant aux *Apanteles* parasites de la Piéride; ce cas relève de plusieurs causes conjuguées, la très grande fécondité de ces espèces, leurs pontes rapprochées, et surtout les conditions topographiques régionales favorisant le groupement des amas de cocons de l'*Apanteles*. L'action néfaste de ces deux parasites ne le cédait en rien à celle du *T. rapo* pendant nos quatre années d'observations. Mais dans d'autres conditions de milieu, leur parasitisme retombe fatalement à un taux plus modeste.

Il ressort de cette étude que, pour apprécier le rôle des éléments d'un complexe biologique, il est nécessaire de réunir une documentation com-

plète sur la biologie des espèces qui le composent, d'en faire une étude comparative et d'étudier ses rapports avec le milieu. La répétition des observations dans l'espace et dans le temps permettra de tirer des conclusions générales d'une grande valeur. L'étude des « séquences » formées par des associations de parasites d'un même insecte a été avec raison poursuivie dans le but pratique de limiter les pullulations d'Insectes phytophages accidentellement importés; on s'est trop attaché toutefois à introduire sur les foyers toutes les espèces qui jouent un rôle suffisamment actif dans le pays d'origine, en se contentant d'écarter tous les parasites au second degré. Cette façon de faire est empirique; elle peut entraîner des échecs coûteux ou tout au moins ne pas aboutir à la meilleure condition d'équilibre qu'il soit possible de réaliser. L'étude des complexes biologiques doit permettre d'obtenir un optimum. Au lieu de partir à l'aventure, il est plus rationnel d'essayer l'utilisation des forces les plus sûres, celles qui dans les conditions normales sont le contrepoids essentiel de la force accidentellement déchaînée. Les parasites électifs représentent cette puissance; naturellement tous les parasites au second degré, en particulier ceux qui sont électifs, seront écartés au cours de ces importations.

L'étude des complexes biologiques formés par les grands ravageurs de l'Agriculture et leurs ennemis naturels mériterait d'être faite ou complétée. Elle permettrait seule de dégager les facteurs importants dans la limitation des espèces. Elle ferait connaître en particulier les ennemis électifs, parasites ou prédateurs, et montrerait les lacunes des faunes de certaines régions. La stabilisation du taux de pullulation de beaucoup d'espèces ou tout au moins une réduction des amplitudes des oscillations pourrait être obtenue par des importations heureuses de ces ennemis naturels, qui n'ont pas suivi l'aire de dispersion de leur hôte préféré pour des raisons inconnues.

BACTÉRIOLOGIE. — *Influence du thorium X sur la fermentation ammoniacale.* Note [1] de M. **Alfred Maubert**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Reprenant un travail de MM. Aversenq, Jaloustre et Maurin [2], nous nous sommes proposé de déterminer dans quelles proportions le thorium X

---

[1] Séance du 3 mai 1926.

[2] Aversenq, Jaloustre et Maurin, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 195.

active, retarde ou paralyse le processus de la fermentation ammoniacale de l'urine, sous l'influence du *Micrococcus ureæ*.

Nous avons d'abord établi que le thorium X n'exerce aucune action hydrolysante sur l'urée pure en solution aqueuse, et sur l'urée urinaire dans les conditions de nos expériences. Puis nous avons fait agir le thorium X en présence de témoins convenablement choisis, à des doses variant de $0^{\gamma},1$ et 200^{γ}, sur des solutions aqueuses et stériles d'urée pure à 5 pour 100, à volumes égaux placés à l'étuve à 37°.

Parallèlement nous avons disposé des expériences semblables avec de l'urine stérilisée à l'autoclave et additionnée de la même quantité de thorium X. Nous avons dosé l'ammoniaque formée dans chaque tube après 24 heures, 48 heures et 8 jours.

Les résultats négatifs nous ont montré que dans les conditions de nos essais le thorium X n'exerçait aucune action hydrolysante sur l'urée. De plus, ainsi que nous le faisions remarquer dans une Note précédente relative à l'influence du thorium X sur la catalase du foie [1], les préparations de thorium X que nous avons utilisées étaient pures au point de vue radio-actif, mais contenaient une quantité de bromure de baryum de l'ordre de 1^{γ} par microgramme d'activité de thorium X employé. Nous avons donc préalablement expérimenté l'action du bromure de baryum sur la fermentation ammoniacale de l'urine, à des doses variant entre $0^{\gamma},1$ et 200^{γ}.

Les résultats entièrement négatifs nous ont montré que le bromure de baryum dans les conditions de nos expériences n'influence aucunement la fermentation ammoniacale de l'urine provoquée par le *Micrococcus ureæ*.

Nous avons alors fait agir le thorium X aux doses indiquées ci-dessus sur de l'urine stérilisée, et ensemencée avec une émulsion de culture pure de *Micrococcus ureæ* [2].

Les mélanges ont été additionnés d'une quantité suffisante d'eau distillée afin d'uniformiser exactement les volumes des tubes, qui ont été placés suivant le cas à l'étuve à 37°, ou laissés à la température du laboratoire (15° à 20°).

---

(1) MAUBERT, JALOUSTRE et LEMAY, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 1502.

(2) Nous avons préparé les cultures pures de *Micrococcus ureæ* par la technique indiquée par GABRIEL BERTRAND et P. THOMAS dans *leurs Manipulations de Chimie biologique*, Chap. XX, p. 386.

Nous avons effectué les dosages d'ammoniaque par la technique au formol de Ronchèse (¹) à des temps variant entre 24 heures et 8 jours.

Les tableaux suivants présentent les résultats moyens de neuf séries d'expériences.

Expérience I.

	Témoin.	Expérience.
Urine stérilisée à 2g,2 d'urée pour 100 en centimètres cubes	10	10
Émulsion de *Micrococcus ureæ* en centimètres cubes	0,1	0,1
Thorium X en microgrammes	0	103,5
Concentration en thorium X en microgrammes par centim. cube	0	6,7
Volume total du mélange en centimètres cubes	15	15
Ammoniaque formée pour 100^{cm^3} du mélange après 24 heures de séjour à 37° C. en milligrammes	73	109

Expérience II.

	Témoin.	Expérience.
Urine stérilisée à 2g,7 d'urée pour 100 en centimètres cubes	50	50
Émulsion de *Micrococcus ureæ* en centimètres cubes	0,1	0,1
Thorium X en microgrammes	0	138
Concentration en thorium X en microgrammes par centim. cube	0	2,5
Volume total du mélange en centimètres cubes	55	55
Ammoniaque formée pour 100^{cm^3} du mélange après 24 heures de séjour à 37° C. en milligrammes	15,8	24,7

Expérience III.

	Témoin.	Tubes expériences.				
Urine stérilisée à 2g,9 durée p. 100 en centimètres cubes	10	10	10	10	10	10
Émulsion de *Micrococcus ureæ* en centimètres cubes	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Thorium X en microgrammes	0	2	10	20	40	100
Concentration en thorium X en microgr. par centimètre cube	0	0,1	0,5	1	2	5
Volume total du mélange en centimètres cubes	20	20	20	20	20	20
Ammoniaque formée en grammes pour 100^{cm^3} du mélange après 8 jours à la température du laboratoire (15°-20° C.)	1,46	1,46	1,80	1,99	1,82	1,82

(¹) En réalité par cette méthode on dose les acides aminés en même temps que l'ammoniaque, D. Ronchèse, *Thèse de Doctorat de l'Université de Paris* (Pharmacie), 1908.

Conclusions. — Le processus de la fermentation ammoniacale de l'urine par le *Micrococcus ureæ* est activé par le thorium X à des concentrations en thorium X pouvant atteindre $6^{\gamma},7$ par centimètre cube de milieu fermentaire (dose maxima expérimentée, expériences I et II). Si l'on compare l'influence des concentrations en thorium comprises entre $0^{\gamma},1$ et 5^{γ} par centimètre cube (expérience III), on constate que les concentrations inférieures à $0^{\gamma},1$ n'ont aucune action, et qu'une activation se produit à partir de $0^{\gamma},5$ jusqu'à 1^{γ}. A partir de cette dernière concentration on observe une décroissance marquée du taux de l'ammoniaque formée, qui reste stationnaire jusqu'à la concentration de 5^{γ} de thorium X par centimètre cube (dose maxima expérimentée).

MICROBIOLOGIE. — *Modifications subies par des streptocoques d'origine non scarlatineuse au contact de produits scarlatineux filtrés.* Note de MM. **J. Cantacuzene** et **O. Bonciu**, présentée par M. Roux.

On sait que la plupart des streptocoques isolés de la gorge et du sang des malades atteints de scarlatine présentent, entre autres caractères, celui d'être agglutinés énergiquement par le sérum des convalescents de cette maladie; cette agglutinabilité se conserve à travers les générations successives sur gélose. C'est là semble-t-il une propriété spécifique des streptocoques scarlatineux; ceux d'autres provenances ne la présentent pas et leur agglutinabilité par le sérum des convalescents est nulle ou très faible.

Nous nous sommes demandé si un streptocoque d'origine non scarlatineuse pouvait être modifié dans son agglutinabilité au contact de produits scarlatineux (exsudat amygdalien, urine) débarrassés par filtration de tous germes visibles ou cultivables. Dans ce but nous nous sommes adressé à deux streptocoques l'un isolé d'un cas de septicémie puerpérale (n° 87 de notre collection), l'autre du type viridans (n° 1080 de la collection); ni l'un ni l'autre n'étaient agglutinés par le sérum des convalescents ([1]).

([1]) Le n° 87 était agglutiné à $\frac{1}{10}$ et le 1080 à $\frac{1}{10}$.

Nous préparons comme suit l'émulsion streptococcique destinée à l'agglutination : la culture de 24 heures sur bouillon phosphaté est centrifugée, lavée deux fois à la solution physiologique et émulsionnée dans un volume d'eau physiologique ou de bouillon égal à celui du liquide décanté. On laisse reposer l'émulsion 24 heures à la température du laboratoire et l'on ne prélève pour l'agglutination que la portion supérieure.

Au moyen d'un tampon d'ouate, nous essuyons à plusieurs reprises la gorge d'un scarlatineux en pleine éruption, et nous émulsionnons dans un peu de bouillon (5-7$^{cm^3}$) l'exsudat pharyngien ainsi recueilli ; après 2 ou 3 heures de contact à la température du laboratoire, cette émulsion, additionnée (sur le filtre même) d'un volume égal de bouillon de culture, est filtrée sur bougie L^3. Après contrôle de 48 heures à l'étuve, le filtrat est ensemencé avec l'un des deux streptocoques cités plus haut et remis à l'étuve. Au bout de 24 heures la culture est examinée au point de vue de son agglutinabilité par le sérum des convalescents. L'on constate que ce streptocoque a acquis une agglutinabilité par ce sérum variant entre $\frac{1}{500}$ à $\frac{1}{1000}$. Cette agglutinabilité augmente si l'on fait un deuxième, puis un troisième passage par des filtrats frais d'exsudat scarlatineux ; elle est spécifique car elle ne se manifeste qu'au contact du sérum des convalescents de scarlatine (le sérum normal est sans effet) ; enfin elle est définitivement acquise, car la propriété nouvelle se maintient héréditairement (avec de légères oscillations temporaires) au cours des passages successifs par gélose.

Si, avant de filtrer l'émulsion d'exsudat, on la laisse séjourner 24 heures à l'étuve (développement abondant de streptocoques), et que l'on ensemence ce filtrat avec l'un de nos streptocoques non scarlatineux, on constate que l'agglutinabilité acquise par ce dernier dépasse encore celle que nous avons signalée plus haut et varie entre $\frac{1}{1000}$ et $\frac{1}{1800}$.

Notons ici que nous avons essayé d'obtenir le même résultat en ensemençant nos streptocoques non scarlatineux dans des cultures filtrées de streptocoques de la scarlatine (souches diverses, toutes agglutinables par le sérum des convalescents), ou bien en les cultivant au contact de streptocoques scarlatineux tués par la chaleur à 58° : dans ces conditions, nous n'avons pas vu apparaître la propriété nouvelle.

Jamais jusqu'ici, au cours de nos expériences, nous n'avons éprouvé d'échec; l'exsudat pharyngien de tous les scarlatineux observés nous a conféré, après filtration, l'agglutinabilité spécifique à nos streptocoques non scarlatineux. Dans le seul résultat négatif que nous ayons enregistré, il y avait eu erreur de diagnostic : il ne s'agissait pas de scarlatine, mais d'un rash d'une toute autre origine.

Seul l'exsudat des scarlatineux possède ce pouvoir modificateur qui s'atténue d'ailleurs rapidement au cours de la convalescence ; il n'existe pas chez l'individu normal.

L'urine des scarlatineux recueillie en pleine période fébrile et filtrée sur L^3, possède des propriétés analogues : mélangée au bouillon de culture

elle confère, après 24 heures d'étuve aux streptocoques non agglutinables cités plus haut, l'agglutinabilité spécifique transmissible héréditairement. L'urine normale ne possède aucune action semblable.

Si avant de filtrer l'émulsion pharyngienne on la laisse séjourner 24 heures à la glacière, on constate que le filtrat a perdu toute action modificatrice; les streptocoques que l'on y ensemence n'acquièrent à ce contact aucune agglutinabilité anormale.

Tout se passe par conséquent comme si le streptocoque banal introduit dans un filtrat d'urine ou d'exsudat pharyngien prélevés chez un scarlatineux y rencontrait quelque élément spécifique et adsorbable capable de lui conférer, après adsorption, une agglutinabilité spécifique et héréditairement persistante. Ce facteur inconnu serait sensible à l'action prolongée du froid (2° à 3°) qui semble le rendre inactif.

A $15^h 45^m$, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 heures et demie.

E. P.

ERRATA.

(Séance du 26 avril 1926.)

Note de M. *Raymond-Hamet*, Sur une nouvelle méthode de titration physiologique des préparations ergotées :

Page 1048, lignes 3 à 5, *lire* Un chien anesthésié par le chloralosane (chloralose pur) ayant ses vagues coupés et soumis à la respiration artificielle est préparé pour permettre l'enregistrement...; ligne 14, *lire* courbe plétysmographique normale de l'adrénaline.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans les séances de mars 1926 (*suite*).

Note sur les longueurs d'onde d'un spectre de raies, par Lucien Demozay. Paris, Vuibert, 1926; 1 fasc. 23cm.

Lamarck et son œuvre in *Bulletin de Mayenne-Sciences*, par Ad. Davy de Virville. Laval, Goupil, 1926; 1 fasc. 25cm. (Présenté par M. Molliard.)

Petite industrie chimique (*industrie des métalloïdes*), par L. Hackspill et P. Remy Genneté. Paris, J.-B. Baillière et fils, 1926; 1 vol. 23cm. (Présenté par M. Matignon.)

Henri Poincaré, par Paul Appell. Paris, Plon, 1925; vol. 19cm,5.

L'électron en chimie; cinq conférences faites à l'Institut Franklin de Philadelphie, par J.-J. Thomson. (Traduites par R. Fric.) Paris, Albert Blanchard, 1926; 1 vol. 25cm. (Présenté par M. Cotton.)

Traité de mécanique rationnelle, par Paul Appell. Tome V : *Éléments de calcul tensoriel; applications géométriques et mécaniques*, avec la collaboration de René Thiry. Paris, Gauthier-Villars et Cie, 1926; 1 vol. 25cm,5.

Union internationale de la chimie pure et appliquée. Troisième rapport de la Commission internationale des éléments chimiques. Table internationale des isotopes. Paris, Commission internationale des éléments chimiques, 1926; 1 fasc. 27cm.

Mémorial des Sciences mathématiques. Fasc. VII : *Séries analytiques. Sommabilité*. par A. Buhl. Fasc. X : *Fonctions de Lamé et fonctions de Mathieu*, par Pierre Humbert. (Présenté par M. Paul Appell.) Fasc. XI : *Fonctions harmoniques. Principes de Picard et de Dirichlet*, par Georges Bouligand (Présenté par M. Goursat.) Paris, Gauthier-Villars et Cie, 1926; 3 fasc., 25cm,5.

Les mollusques marins du Finistère et en particulier de la région de Roscoff, par Ph. Dautzenberg et P.-H. Fischer, formant le fascicule 3 des Travaux de la Station biologique de Roscoff. Paris, Presses universitaires de France; 1 vol. 26cm. (Présenté par M. Mesnil.)

Catalogue d'étoiles fondamentales de l'Observatoire de Paris. Toulouse, Édouard Privat, 1926; 1 vol. 31cm,5. (Présenté par M. Baillaud.)

Sur les procédés de simplification du calcul dérivés de la Mécanique et de la Géométrie, par Maurice d'Ocagne. Rome, École typographique Pie X, 1925; 1 fasc. 29cm,5.

(*A suivre.*)